

# Примесные атомы цинка в GaP, GaAs и GaSb, изученные методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) и $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )

© Н.П. Серегин, С.А. Немов, С.М. Иркаев\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 марта 2002 г. Принята к печати 13 марта 2002 г.)

Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) в объемной части образцов GaP, GaAs и GaSb отвечают изолированным центрам цинка в узлах галлия. Наблюдается сдвиг центра тяжести спектров в область увеличивающихся положительных скоростей при переходе от дырочных к электронным образцам и это соответствует перезарядке мелкого примесного центра цинка. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) в приповерхностной области образцов представляют собой суперпозицию спектров, отвечающих изолированным центрам цинка в узлах галлия, и спектров, отвечающих ассоциатам цинка с вакансией мышьяка.

Известно, что примесь цинка образует в соединениях  $A^{III}B^V$  мелкие акцепторные центры (0.02–0.04 эВ выше потолка валентной зоны) [1]. Исследование примесных атомов цинка в соединениях GaP, GaAs и GaSb методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) дает возможность выяснить влияние электрической активности „дочерних“ атомов (при очевидной неактивности „материнских“ атомов) на параметры мессбауэровских спектров зонда  $^{67}\text{Zn}$ , тогда как эмиссионные мессбауэровские спектры на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) дают возможность выяснить влияние электрической активности как дочерних, так и материнских атомов на параметры мессбауэровских спектров зонда  $^{67}\text{Zn}$ . Согласно работе [1], примесь меди образует в соединениях  $A^{III}B^V$  мелкие донорные уровни (для GaAs на  $\sim 0.07$  эВ ниже дна зоны проводимости) и глубокие двухэлектронные акцепторные уровни (для GaAs на  $\sim 0.14$  эВ и  $\sim 0.44$  эВ выше потолка валентной зоны).

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллические образцы GaP ( $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), GaAs ( $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и GaSb ( $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Легирование образцов радиоактивными изотопами  $^{67}\text{Ga}$  и  $^{67}\text{Cu}$  проводилось диффузионным отжигом в вакууме при температурах на  $100^\circ\text{C}$  ниже температуры плавления соответствующего соединения в течение 5 ч. Для предотвращения испарения летучих компонент в ампулы добавлялся порошок соответствующего соединения. Максимальная концентрация цинка, образующегося после распада материнских атомов  $^{67}\text{Ga}$  и  $^{67}\text{Cu}$ , не превышала  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (т.е. для всех образцов положение уровня Ферми определяется фоновой примесью). Измерение спектров проводилось либо без предварительной обработки поверхности образца (и тогда спектр приписывался примесным атомам, находящимся в приповерхностной области), либо перед измерением спектров с поверх-

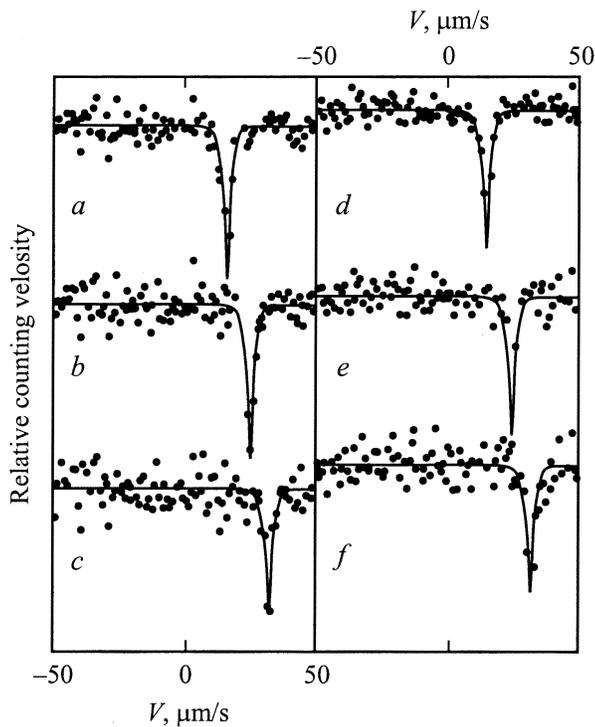
ности образца снимался слой  $\sim 50$  мкм (и тогда спектр приписывался примесным атомам в объеме образца).

Измерение мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  проводилось на промышленном спектрометре с модернизированной системой движения. Модулятором служил пьезоэлектрический преобразователь на основе PZT-керамики. Мессбауэровские спектры снимались при 4.2 К с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ , к спектру которого были приведены все остальные экспериментальные спектры. Типичные спектры для объемной и поверхностной областей приведены на рис. 1 и 2, а результаты обработки спектров для объемной части образцов сведены в таблице.

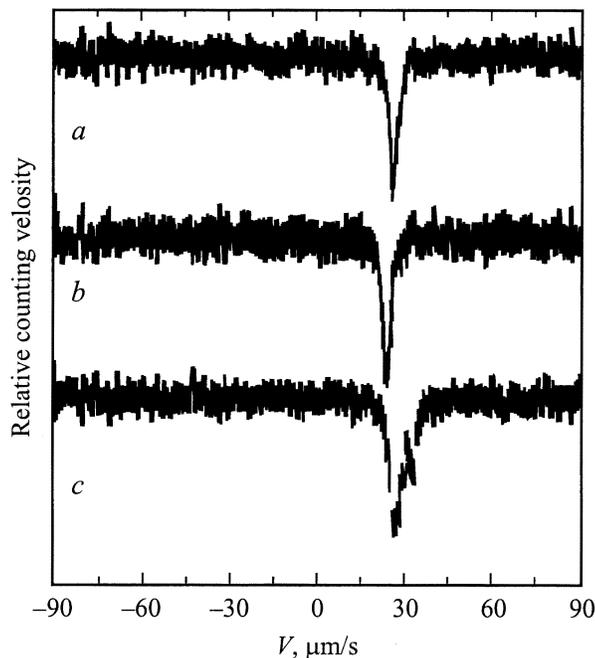
Спектры  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) для объемной части образцов представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной [ $2.6 \pm 3$  мкм/с], расположение (центр тяжести) которых монотонно сдвигается в область увеличивающихся скоростей при переходе от GaP к GaSb. Центр тяжести спектров несколько зависит от типа проводимости образца: он сдвигается в область малых скоростей при переходе от электронных

Параметры мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) в GaP, GaAs и GaSb при 4.2 К

Соединение	Спектры $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )		Спектры $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )	
	Центр тяжести спектра, мкм/с	Ширина на полувысоте, мкм/с	Центр тяжести спектра, мкм/с	Ширина на полувысоте, мкм/с
<i>n</i> -GaP	+16.0(4)	2.8(3)	+18.0(4)	3.1(3)
<i>p</i> -GaP	+13.5(4)	2.7(3)	+15.6(4)	2.8(3)
<i>n</i> -GaAs	24.9(4)	2.7(3)	26.3(4)	3.0(3)
<i>p</i> -GaAs	22.6(4)	2.6(3)	24.0(4)	3.0(3)
<i>n</i> -GaSb	+31.5(4)	2.8(3)	+33.2(4)	3.0(3)
<i>p</i> -GaSb	+30.8(4)	2.6(3)	+32.5(4)	2.7(3)



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  в электронных (*a-c*) и дырочных (*d-f*) образцах, измеренные при 4.2 К в полупроводниках: *a, d* — GaP; *b, e* — GaAs; *c, f* — GaSb.



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  в объемной (*a, b*) и приповерхностной (*c*) областях электронного (*a*) и дырочного (*b, c*) GaAs, измеренные при 4.2 К.

образцов к дырочным, причем наиболее отчетливо это сказывается для широкозонных материалов.

Центр тяжести мессбауэровских спектров зависит от двух величин — электронной плотности на ядре используемого зонда и доплеровского сдвига 2-го порядка, который определяется дебаевской температурой кристалла. Поскольку при изменении типа проводимости образца величина дебаевской температуры кристалла не изменяется, то, следовательно, перезарядка мелкого примесного центра сказывается на электронной плотности в области ядра  $^{67}\text{Zn}$ : электронная плотность возрастает при переходе от дырочных образцов к электронным, что соответствует переходу  $[\text{Zn}^0] \rightarrow [\text{Zn}^-]$ . Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  следует отнести к изолированным примесным центрам цинка в узлах галлия, а возрастание центра тяжести спектра по ряду GaP–GaAs–GaSb отражает изменение степени ионности химической связи атомов цинка по сравнению с атомами в его первой координационной сфере.

Спектры примесных атомов  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  в объемной части образцов также представляют собой одиночные линии, отвечающие изолированным центрам цинка в узлах галлия. Как и для спектров  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ , наблюдается сдвиг центра тяжести спектров в область положительных скоростей при переходе от дырочных образцов к электронным (этот сдвиг соответствует переходу  $[\text{Zn}^0] \rightarrow [\text{Zn}^-]$ ). Электрическая активность примесных атомов меди не сказывается на тонкой структуре спектров для объемной части образцов.

Спектры примесных атомов  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  в приповерхностной области образцов представляют собой суперпозицию уже описанных одиночных линий, отвечающих изолированным центрам цинка в узлах галлия, а также квадрупольного триплета [для GaAs: центр тяжести спектра  $(30 \pm 1)$  мкм/с, постоянная квадрупольного взаимодействия —  $(0.92 \pm 0.03)$  МГц, ширина спектральной линии  $(3.0 \pm 0.3)$  мкм/с]. Последний спектр, по-видимому, отвечает ассоциатам примесных центров цинка с вакансиями мышьяка (существование таких ассоциатов известно из данных по фотолюминесценции GaAs: Cu [1]).

Таким образом, мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  в объемной части образцов GaP, GaAs и GaSb отвечают изолированным центрам цинка в узлах галлия и наблюдается перезарядка примесного центра цинка. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  в приповерхностной области образцов отвечают как изолированным центрам цинка, так и ассоциатам цинка с вакансиями мышьяка.

Работа финансировалась Министерством образования Российской Федерации (грант Е 00-3.4-42).

## Список литературы

[1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

### **Zinc impurities in GaP, GaAs, GaSb compounds and their study by emissional Mössbauer spectroscopy on $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) and $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) isotopes**

*N.P. Seregin, S.A. Nemov, S.M. Irkaev\**

St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

\* Institute for Analytical Instrumentation,  
Russian Academy of Sciences,  
198103 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Mössbauer spectra of impurity atoms  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) and  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) in the bulk of GaP, GaAs and GaSb samples correspond to zinc centres in the gallium sublattice. A displacement of the spectrum gravity centers is observed in the area of positive rates throughout the transition from *p*-type to *n*-type materials that corresponds to the recharge of a zinc impurity centre. Mössbauer spectrum of impurity atoms  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) in the surface area of the samples represents a superposition of spectra corresponding to individual zinc centres in gallium hods and those corresponding to the associates of zinc with an arsenic vacancy.