

· 研究简报 ·

Ga₂Te₃的^{129m}Te穆斯堡尔谱*

莫 党

张桂林

(中山大学物理学系)

(中国科学院上海原子核研究所)

L. Niesen

H. de Waard

(荷兰Groningen大学物理研究室)

摘 要

测量了Ga₂Te₃化合物的^{129m}Te穆斯堡尔谱。考虑了化合物的晶体结构特征等因素,用两组四极分裂谱线(2Q)来对所测得的穆斯堡尔谱进行分析,得出两类Te位置的电场梯度张量的分量值。将本结果与对GaAs单晶注入离子Te的^{129m}Te穆斯堡尔谱的数据相对比,讨论了GaAs中Te原子偏离代位型的来因。

关键词 穆斯堡尔谱, 三碲化二镓, 碲放射性同位素, 四极分裂, 原子与空位的相互作用

对半导体GaAs单晶片离子注入高剂量施主型杂质Te(或Se, S),经高温退火后常常只有很小部分杂质被电激活。不少研究工作表明,在GaAs中有大量的Te原子偏离了严格的代位位置,不再形成施主,或者产生许多受主,它们与施主的作用互抵消。但是,这种偏离代位型的原因是什么,至今曾提出过几种看法,大致可分为两大类。一类是各种形式的杂质与空位的组合体^[1,2],另一类则是沉淀物^[3]。对比Ga₂Te₃化合物与Te离子注入GaAs样品的两种穆斯堡尔谱,将可判断GaAs内偏离代位型的Te原子是否处在沉淀物中。

有3种碲放射性同位素(^{119m}Te、¹²⁵Te和^{129m}Te)可用来作穆斯堡尔谱测量。能有多种互相对应的数据与结果来加以比较,也是研究Te离子注入和Te化合物的一个有利因素。过去,对Ga₂Te₃的穆斯堡尔谱作过测量的只使用过¹²⁵Te。Williamson等^[3]和Dragunas等^[4]发表了Ga₂Te₃的¹²⁵Te穆斯堡尔谱结果,但他们得到的超精细相互作用参数有一定差异。本工作首次利用^{129m}Te来测Ga₂Te₃的穆斯堡尔谱,有助于更精确地确定Ga₂Te₃中Te核的超精细相互作用参数。

^{129m}Te的穆斯堡尔跃迁相应自旋 $I = 7/2 \leftrightarrow 5/2$,四极分裂谱较复杂,这时需利用一些物理上的考虑并使用专门的计算软件对实验数据进行谱线结构的分析。

1 实 验

^{129m}Te放射性同位素是由中子束辐照含¹²⁸Te的样品而制得的。将^{129m}Te加入稳定

本文1989年2月20日收到

• 荷兰政府教育和科学部与中国国家教委资助项目

Te , 与Ga合成化合物 Ga_2Te_3 . 合成温度为 910°C , 放置12小时自然冷却至室温.

穆斯堡尔谱测量中, 取被测 Ga_2Te_3 样品作穆斯堡尔源, 等加速式驱动, 用 $\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ CuI 的吸收体. 源与吸收体均放在液氮温度下, 用透射法测量. $^{129\text{m}}\text{Te}$ 衰变成 ^{129}I , 半衰期为33天, 衰变过程中放出的 27.8keV 的 γ 射线用于穆斯堡尔谱测量.

图1是 Ga_2Te_3 样品的一个 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 穆斯堡尔谱(对于样品No.6). 点是实验数据, 实线是拟合曲线, 具体计算方法见下述.

2 结果分析

由图1可见, Ga_2Te_3 的 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 穆斯堡尔谱有明显的四极分裂结构. 但仅仅用一种四极分裂(1Q)不能对实验结果给出好的拟合. 从 Ga_2Te_3 相的晶体结构出发来考虑, 能指引我们如何选取电四极相互作用及其参数. 从文献[5]可知, Ga_2Te_3 在室温是立方闪锌矿结构,

它是欠缺型立方结构(Deficit cubic structure). 所以, 我们可以把 $4\text{Ga}_2\text{Te}_3$ 看作 $\text{Ga}_{12}\text{Te}_{12} + 4V_{\text{Ga}}$, 即是说, 可看作在3个单胞(每个单胞含4个Ga原子和4个Te原子)中有4个Ga空位. 而每个Ga空位对应应有4个断键, 于是在3个单胞中共有16个断键. 在这种化合物中每3个单胞内的12个Te的键合情况最可能是: 8个Te原子各有3个近邻(相应1个断键), 而有4个Te原子各只有2个近邻(相应2个断键), 即有 $8 \times 1 + 4 \times 2 = 16$ 断键. 总而言之, 应有两类Te原子, 一类有3个近邻Ga原子, 另一类有2个近邻Ga原子, 亦即相当于 $\text{Te}-V_{\text{Ga}}$ 和 $\text{Te}-2V_{\text{Ga}}$. 从近邻电荷分布估算电场, 这两类Te原子在原子核处均有电场梯度存在. 因此, 从原则上看, 单用1Q来进行分析是不够合适的, 应该用两种四极分裂(2Q)来分析数据.

使用2Q分析法, 由于待定参数较多, 宜根据一些物理考虑对参数加以适当限定, 提高结果的合理性和可信性. 令 Q_1 对应于 $\text{Te}-V_{\text{Ga}}$, Q_2 对应于 $\text{Te}-2V_{\text{Ga}}$. 从对称性及最近邻情况考虑有: ① Q_1 的电场梯度(EFG)张量的主分量 $V_{zz} < 0$, 并且EFG张量不对称参量 $\eta \sim 0$; ② Q_2 的 $V_{zz} > 0$, $\eta \neq 0$; ③由于8个Te原子为 $\text{Te}-V_{\text{Ga}}$, 4个Te原子为 $\text{Te}-2V_{\text{Ga}}$, 即两类原子位置数之比为2:1, 故令两类四极分裂谱线的相对强度之比等于2:1, 即 $A(Q_1)/A(Q_2) = 2$; ④线宽 Γ , 也要适当限定, 根据多次拟合结果加以优选, 并参考文献[1]的数据作出选定.

由此计算出的 Ga_2Te_3 的 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 穆斯堡尔谱2Q参数, 列于表1. 这里引用的两个样品结果互相符合得很好.

从表1的 E_0 和 η , 得到 Ga_2Te_3 中两种Te位置的电场梯度(EFG)张量的参数, 列于表2.

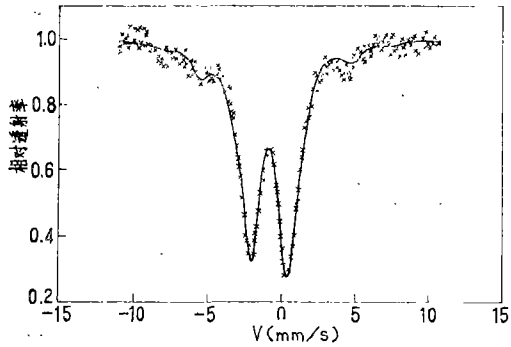


图1 Ga_2Te_3 的 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 穆斯堡尔谱
Fig. 1 $^{129\text{m}}\text{Te}$ Mössbauer spectrum of Ga_2Te_3

表1 Ga₂Te₃的^{129m}Te穆斯堡尔谱参数

Tab. 1 Parameters of ^{129m}Te Mössbauer spectra of Ga₂Te₃

项 目		谱线面积 A (相对单位)	同质异能移 δ (mm/s)	四极相互作用 参数E _Q (mm/s)	不对称参量 η	线 宽 Γ (mm/s)
样 品 No.5	Q ₁	0.97	-0.95(3)	-16.6(3)	0	1.3
	Q ₂	0.49	-0.70(6)	20.0(6)	0.22(8)	1.3
样 品 No.6	Q ₁	2.44	-0.95(2)	-16.7(2)	0	1.3
	Q ₂	1.22	-0.69(4)	19.9(4)	0.18(7)	1.3

注: 同质异能移δ是相对CuI吸收体的

表2 Ga₂Te₃中Te格点的EFG张量参数

Tab. 2 Values of EFG tensors of two Te positions in Ga₂Te₃

Te格点位置	近邻数	V _{zz} (10 ¹⁶ esu/cm ³)	η
位置1	3	-0.93	0
位置2	2	1.11	0.2

3 讨 论

3.1 与Ga₂Te₃的¹²⁵Te穆斯堡尔谱的比较 我们没有发现以前有过Ga₂Te₃的^{129m}Te穆斯堡尔谱的工作发表, 现与文献^[3,4]关于Ga₂Te₃的¹²⁵Te谱进行比较。¹²⁵Te与^{129m}Te两种谱的探测核性质、跃迁选择定则和谱线结构均不一样, 但两者所测得的核处的电场梯度张量应该相等(至少近似相等), 这因为电场梯度张量决定于探测原子核周围的电子云以及该探测原子近邻的电荷(离子等), 而不决定于核本身。所以, 我们可以比较两种谱测得的V_{zz}值。表3列出Ga₂Te₃的¹²⁵Te与^{129m}Te穆斯堡尔谱的参数。

表3 Ga₂Te₃的¹²⁵Te和^{129m}Te穆斯堡尔谱参数

Tab. 3 Parameters of ¹²⁵Te and ^{129m}Te Mössbauer spectra of Ga₂Te₃

探测原子	跃迁	分析法	δ(mm/s)	Γ(mm/s)	Δ(mm/s)	V _{zz} (10 ¹⁶ esu/cm ³)	出处
¹²⁵ Te	$\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$	1Q	0.1(1)	6.3(2)	3.6(1)	1.11	[3]
			0.2(2)	—	4.5(2)	1.39	[4]
^{129m} Te	$\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	2Q	-0.95(3)	1.3	$\frac{E_Q(\text{mm/s})}{-16.7(3)}$	0.93 1.11 > 1.10平均	本工作
			-0.70(5)	1.3	$\frac{E_Q(\text{mm/s})}{20.0(5)}$		

注: ¹²⁵Te的δ是相对Cu(Sb)源, ^{129m}Te的δ是相对CuI吸收体

文献[3]和[4]给出的参数为四极分裂Δ值, 没有给出不对称参量η的值。这是容易理解的, 因为¹²⁵Te穆斯堡尔谱跃迁对应I=1/2↔3/2, 谱线是结构简单的双线, 一般只能从实验数据定出Δ值。原理上, Δ是V_{zz}和η两者的函数, 故难以从一个Δ参量准确地定

出 V_{zz} 和 η 。根据我们对 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 谱的测量结果,两位置对应的 η 值为0和0.2,而且前者属于强线,影响较大,因此我们用文献[3]和[4]的 Δ 值计算 V_{zz} 时令 $\eta=0$,这近似引起最大误差小于0.5%。

如上述,我们采用2Q分析法来确定 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 谱的参数,而文献[3]和[4]均采用1Q分析,为了增加可比性,我们对本实验数据也同时用1Q分析法去计算,得到 $|V_{zz}|$ 的平均值,也一并列于表中。

计算 $|V_{zz}|$ 时用的某些参数是: ^{125}Te 激发态的电四极矩 $Qe^{125} = -0.20\text{barn}$, $^{129\text{m}}\text{Te}$ 基态的电四极矩 $Qg^{129} = -0.55\text{barn}$, $^{129\text{m}}\text{Te}$ 的激发态 $Qe^{129} = -0.68\text{barn}$ 。

由表3可见,文献中对于 ^{125}Te 谱的结果有一定差异,两文献的 $|V_{zz}|$ 值相差22%,而我们从 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 谱测得的 $|V_{zz}|$ 值接近文献[3]的结果。

文献[3]和[4]用1Q分析法,只得到一个 $|V_{zz}|$ 值,而我们用2Q分析法,能得到更符合 Ga_2Te_3 晶体结构图象的结果。对于 ^{125}Te 谱,由于线宽与四极分裂之比值较大($\Gamma:\Delta \approx 1.8$),两个四极谱不易分辨,难作2Q分析;而对于 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 谱,线宽与四极分裂主峰间距之比值小($\Gamma:\Delta \approx 0.7$),我们的分析结果表明2Q分析是成功的。

$^{129\text{m}}\text{Te}$ 穆斯堡尔谱相对 ^{125}Te 谱的一个优点是能提供更多的数据和信息,可作2Q分析,并能同时定出电场梯度张量的主分量 V_{zz} 和不对称参量 η 。

3.2 与GaAs离子注入Te的穆斯堡尔谱的比较 对于离子注入Te的GaAs,Niesen等^[1]测得 $|V_{zz}|$ 值为 $0.78 \times 10^{16}\text{esu/cm}^3$,Van Rossum等^[2]测得 $|V_{zz}|$ 值为 $0.70 \times 10^{16}\text{esu/cm}^3$;两者基本上相符合。本工作对 Ga_2Te_3 ,却测得 $|V_{zz}|$ 值为 $1.10 \times 10^{16}\text{esu/cm}^3$ (为了与文献[1]和[2]相比较,这里采取1Q分析法计算得到的值;实际上,按2Q分析, $|V_{zz}|$ 的两个值分别为 $0.93 \times 10^{16}\text{esu/cm}^3$ 和 $1.11 \times 10^{16}\text{esu/cm}^3$)。

由此可见, Ga_2Te_3 中Te位置的电场梯度 $|V_{zz}|$ 值比GaAs中Te(由离子注入)位置的相应值(不论文献[1]或[2])大得多,两者之比为1:(0.64~0.71)。因此,Te离子注入GaAs并经 $>600^\circ\text{C}$ 高温退火,仍有大量Te原子不能电激活的原因,主要不是Te在GaAs中沉淀出 Ga_2Te_3 ,更可能是来自Te与空位的组合。

对于Te在GaAs中的 $|V_{zz}|$ 值比在 Ga_2Te_3 中相应值要小,我们可加以定性解释。根据Van Rossum等^[6,7]对Si,Ge及Ⅲ-V族化合物中Te及I的 V_{zz} 的理论计算,在这些固体中随着Te偏离代位位置向空位的位移的增加,Te核处的 $|V_{zz}|$ 值将减小。Te原子在GaAs中取代As时,Te-Ga共价键长为 2.58\AA ,而 As^- -Ga共价键长为 2.44\AA ^[8]。所以,在GaAs中Te向邻近空位方向位移的倾向强烈,较 Ga_2Te_3 情形更强;因此Te在GaAs中的 $|V_{zz}|$ 值预料比在 Ga_2Te_3 中的 $|V_{zz}|$ 值要小。

F. Ten Broek帮助制备放射性化合物,作者表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Niesen L et al., *Hyperfine Interactions*, 35(1987), 729
[2] Van Rossum M et al., *Hyperfine Interactions*, 15/16(1983), 475
[3] Williamson D L et al., *Revue Phys. Appl.*, 18(1983), 475
[4] Dragunas A K et al., *Proc. 5th Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy*, 3 (1975), 517
[5] Wyckoff, R W G, *Crystal Structures*, 2nd Edition, 2(1964), 22
[6] Van Rossum M et al., *Phys. Rev.*, B26(1982), 4442
[7] Van Rossum M et al., *Phys. Rev.*, B28(1983), 6086
[8] Pearson W B, *Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, 1972

 ^{129m}Te Mössbauer Spectroscopy of Ga_2Te_3

Mo Dang* Zhang Guilin L. Niesen H. de Waard

Abstract

The Mössbauer spectra of ^{129m}Te in compound Ga_2Te_3 have been measured. Considering the crystal structure of this compound, we analysed the Mössbauer spectra by fitting the data with a curve of two groups of quadrupole splittings (2Q), and obtained the values of the electric field gradient (EFG) tensors corresponding to two kinds of Te positions. In comparison with two results of ^{125}Te Mössbauer spectra of Ga_2Te_3 previously published by the other authors, our result is coincident with the recent one. We also compared our result with ^{129m}Te Mössbauer spectra of Te implanted in GaAs and discussed the mechanism of the deviation from substitution of Te atoms in GaAs.

Keywords Mössbauer spectroscopy, gallium telluride, radioactive tellurium, quadrupole split, interaction of atom and vacancy

* Department of Physics