

时间相关穆斯堡尔谱与 GaAs 的 ^{119m}Te 离子注入

莫 党 张 桂 林

中山大学物理系, 广州, 510275. 中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201849

L. NIESEN H. DE WAARD

荷兰 Groningen 大学物理研究室

1989 年 3 月 3 日收到

本文提出并实现了一种新的穆斯堡尔谱——时间相关穆斯堡尔谱。这是利用两步衰变 $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$ 而获得的。测量了 110keV ^{119m}Te 加 10^{17} 稳定 Te/cm² 注入并经 600°C 退火的样品在不同测量时间内的穆斯堡尔谱, 分析了各谱线随 t 的变化。这里 t 是我们定义的参量, 它等于 Φ_{Te}/Φ_0 , 由退火时刻 t_0 , 每谱的测量起始时刻 t_i 和终止时刻 t_f 决定。这种时间相关穆斯堡尔谱可用来研究固体中探测原子周围环境的变化。本文对实验结果进行谱线鉴定, 讨论了 GaAs 样品中 Te 原子衰变成 Sb 原子后环境的变迁以及 Te 原子偏离代位式的机构等问题, 还与前人关于 GaAs 中 ^{125}Te 与 ^{129}Te 的穆斯堡尔谱的结果进行了比较。

PACC: 7680; 6170T

一、引 言

确放射性同位素 ^{119m}Te 有两步衰变过程: $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$, 后一步放出 23.9 keV 的 γ 射线, 可供穆斯堡尔谱使用。我们利用这一衰变过程, 发展一种新型的穆斯堡尔谱, 称作时间相关穆斯堡尔谱。作为这种谱的应用, 我们研究了半导体 GaAs 单晶的高剂量 Te 离子注入的退火效应以及杂质与缺陷的相互作用。

许多工作曾指出, 对 GaAs 注入施主型杂质 Te, 在高注入剂量情况下经高温退火后仍有很大比例的注入杂质不能电激活。但是这现象的物理原因, 至今仍未完全研究清楚, 还没有公认的一致看法。过去, 利用穆斯堡尔谱研究 GaAs 中 Te 杂质有过一些工作。Williamson 等人^[1] 测量了 LPE 掺 ^{125}Te 的 GaAs 的穆斯堡尔谱。Schroyen 等人^[2] 和 Niesen 等人^[3] 测量了 ^{129}Te 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱, 均发现在一定温度退火后 GaAs 中有相当多 Te 不处在代位式位置。但是不同作者对形成什么的判断不尽相同, 曾提出的模型有 Te-Ga 空位对 $(\text{Te}_\text{A}, \text{V}_{\text{Ga}})$ ^[3], Te-空位组合体^[2]、 Ga_2Te_3 沉淀物^[1] 等, 故此问题仍需进一步研究。

与前述工作采用的同位素 ^{125}Te 和 ^{129}Te 不同, 我们采用 ^{119m}Te , 它具有两步衰变的特征。这时穆斯堡尔谱不再是与时间无关的稳定谱, 而是随着测量时间而发生变化。因此,

仔细测量和分析这个与时间相关的变化, 有可能提供一种新的研究杂质周围环境变化的有效途径。

对于这种时间相关穆斯堡尔谱, 尚未见文献报道, 故本文的前半部给出这种谱的原理, 提出这种谱的一种表达方式, 即测量谱线随 ξ 的变化, 这里 ξ 是我们定义的一个物理量, 它等于 $\Phi_{\text{Te}}/\Phi_{\text{Sb}}$ 。

本文的后半部则是测量 ^{119m}Te 加高剂量稳定 Te 离子注入 GaAs(经退火后)的时间相关穆斯堡尔谱的实验描述与讨论。实验结果表明我们提出的分析和表达方法是可行的, 也显示了这种新型穆斯堡尔谱的特点和能力。对本实验结果, 加上前人关于 GaAs 中 ^{125}Te , ^{129}Te 以及 ^{119}Sn 的穆斯堡尔谱的结果, 进行比较和综合, 将加深我们对 GaAs 中 Te 类的杂质与缺陷互作用的认识。

二、时间相关穆斯堡尔谱原理

对于注入 ^{119m}Te 的样品, 由于两步衰变, 样品中同时存在着随时间而变的 ^{119m}Te 与 ^{119}Sb 。观察穆斯堡尔谱的变化, 有可能提供 ^{119m}Te 与 ^{119}Sb 对谱的相对贡献的信息。但是, 从原理看, 衰变 $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$ 有可能因反冲(反冲能约 20eV)引起附加的辐射损伤, 产生新谱线。这点需从实验加以检验。Kemerink 等人^[4]曾测量过离子注入 ^{119m}Te 的 Si 样品的穆斯堡尔谱, 得到清晰的单线, 并且其同质异能移符合 Si 中代位式 Sn 的值。因此, 他们推论: 在 ^{119m}Te 或 ^{119}Sb 的衰变中, 没有缺陷形成。与之相似, 我们曾对 GaAs 单独注入小剂量 ^{119m}Te , 经不同温度退火后测量穆斯堡尔谱, 也同样只得到单线结构, 没有观察到附加的辐射损伤效应。所以, 我们同意文献^[4]的论断, 认为本工作中所观察到的与时间相关的穆斯堡尔谱不是由于反冲引起的附加效应, 而是由于 ^{119m}Te 与 ^{119}Sb 贡献的不同。

下面作定量分析的公式推导。对于两步衰变过程 $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$, 有下列方程:

$$\frac{dN_{\text{Te}}}{dt} = -k_{\text{Te}}N_{\text{Te}}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_{\text{Sb}}}{dt} = k_{\text{Te}}N_{\text{Te}} - k_{\text{Sb}}N_{\text{Sb}}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_{\text{Sn}}}{dt} = k_{\text{Sb}}N_{\text{Sb}}. \quad (3)$$

这里 N_{Te} , N_{Sb} 和 N_{Sn} 分别是 GaAs 样品中的 Te, Sb 和 Sn 原子数, k_{Te} 和 k_{Sb} 则分别是 Te 和 Sb 的衰变常数, t 是时间。

N_{Sb} 的解为

$$N_{\text{Sb}} = N_{\text{Te}}^0 \frac{k_{\text{Te}}}{k_{\text{Sb}} - k_{\text{Te}}} [e^{(k_{\text{Sb}} - k_{\text{Te}})t} - 1] e^{-k_{\text{Sb}}t}, \quad (4)$$

这里 N_{Te}^0 是 $t = 0$ 时的 N_{Te} 值。 N_{Sb} 随 t 的变化如图 1 所示。图 1 中 k_{Te} 取值 $6.14 \times 10^{-3}/\text{h}$ (相应半衰期 112.8h), k_{Sb} 取值 $1.82 \times 10^{-2}/\text{h}$ (相应半衰期 38h)^[5]。 N_{Sb} 有一极

大值处于

$$t_m = \frac{\ln(k_{sb}/k_{Te})}{k_{sb} - k_{Te}}. \quad (5)$$

代入 k_{Te} 与 k_{sb} 值, 得 $t_m = 90.0h$.

解(4)式或图 1 是假定 $t = 0$ 时只有 N_{Te} , 即假定那时 $N_{sb} = 0$. 实际上实验是这样

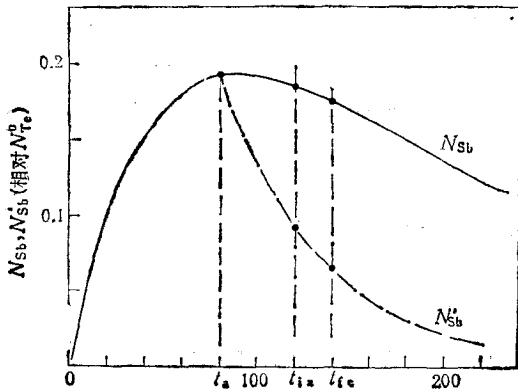


图 1 N_{sb} 与 N'_{sb} (相对 N_{Te}^0) 随时间 t 的变化

做的, 首先用迴旋加速器制备 ^{119m}Te , 放一段时间后化学分离 Te 与 Sb , 在同位素分离-注入器中将 ^{119m}Te 离子注入 $GaAs$ 样品, 然后进行退火处理, 接着进行多次穆斯堡尔谱测量. 我们设化学分离的时刻作为 t 原点(即 $t = 0$), 这样有一些误差, 因为在化学分离与离子注入之间必需有一段时间 Δt , 故离子注入时除 ^{119m}Te 外还有少量 ^{119}Sb , 而注入器中 ^{119m}Te 与 ^{119}Sb 的离子产生率不相等, 故带来一些误差. 当然可对(1)一

(3) 式作修正, 即加上考虑 Te 与 Sb 离

子产生率的不同; 但事实上 Te 与 Sb 离子产生率之比值与具体实验条件有关, 很难估计出确切值, 并且 Δt 不长时其影响不大, 所以以下分析中忽略离子产生率差异的影响, 仍以(1)一(3)式作近似计算.

图 1 示意地表示出某个样品的情况, t_a 是化学分离至退火时间, 每次穆斯堡尔谱测量持续一段时间. 图中标出第 n 次测量的开始时间 t_{in} 和结束时间 t_{en} .

现在我们定义一个物理量 ξ , 等于比值 Φ_{Te}/Φ_{sb} . 这里 Φ_{sb} 是该次测量中衰变掉的 ^{119}Sb 数(即产生穆斯堡尔跃迁的次数). 样品的第 n 次测量的 $(\Phi_{sb})_n$ 有以下关系:

$$(\Phi_{sb})_n = k_{sb} \int_{t_{in}}^{t_{en}} N_{sb} dt, \quad (6)$$

这里 N_{sb} 满足(4)式. Φ_{Te} 则是该次测量中衰变掉的一部分 ^{119}Sb 数, 这部分 ^{119}Sb 在退火时刻是 ^{119m}Te , 只是在退火后才衰变成 ^{119}Sb , 并且在测量时间内再衰变成 ^{119}Sn . 换言之, Φ_{sb} 是该次测量中总穆斯堡尔跃迁数, 来自退火时刻是 ^{119m}Te 和 ^{119}Sb 两部分贡献之和, 即 $\Phi_{sb} = \Phi_{Te} + \Phi_{sb}$. 第 n 次测量的 $(\Phi_{sb})_n$ 等于 t_{in} 与 t_{en} 的 N'_{sb} 之差, 即

$$(\Phi_{sb})_n = N'_{sb} \cdot (e^{-k_{sb}t_{in}} - e^{-k_{sb}t_{en}}), \quad (7)$$

这里 N'_{sb} 是退火时 ($t = t_a$) 样品中的 Sb 原子数. 由于

$$(\Phi_{Te})_n = (\Phi_{sb})_n - (\Phi_{sb})_n, \quad (8)$$

即有

$$\xi_n = (\Phi_{Te})_n / (\Phi_{sb})_n = 1 - \frac{N'_{sb} (e^{-k_{sb}t_{in}} - e^{-k_{sb}t_{en}})}{k_{sb} \int_{t_{in}}^{t_{en}} N_{sb} dt}. \quad (9)$$

从上式和图 1 可以看出, 对于一定的 N'_{sb} 值, 随着 n 的增加, ξ_n 值逐渐增大, n 足够大时,

5. 趋向于 1.

测量不同 ξ 值(最好用不同 t_i 的多个样品, 每个样品作多次测量)的穆斯堡尔谱, 分析各谱线强度随 ξ 的变化, 便是我们提出的时间相关穆斯堡尔谱的含义.

三、实 验

所用的放射性同位素 ^{119m}Te 是用荷兰 Groningen 迴旋加速器制成的. 用 45MeV 质子束辐照 Sb, 获得 ^{119m}Te . 它有衰变 $^{119m}\text{Te} \xrightarrow{4.7\text{d}} ^{119}\text{Sb} \xrightarrow{38\text{h}} ^{119}\text{Sn}$, 半衰期分别为 4.7d 和 38h^[9].

离子注入是用 Groningen 大学物理研究室同位素分离-注入装置. 在离子注入前进行化学分离, 除去 ^{119}Sb , 用 ^{119m}Te 制成离子源. 注入能量为 110keV, 在室温条件下进行注入. 除放射性 ^{119m}Te 外, 还注入稳定同位素 Te, 使达到所要求的注入剂量 $10^{15}/\text{cm}^2$. 所用样品是 Bell 实验室提供的高纯不掺杂 $\langle 100 \rangle$ GaAs 单晶片. 注入后根据需要放置一段时间, 然后进行真空中退火. 退火分两步进行, 先在 300°C 退火 20min, 使再结晶, 接着在 600°C 退火 15min, 使注入杂质激活.

为了对比研究, 我们还制备了 ^{119}Sb 加 $10^{15}/\text{cm}^2$ 稳定 Sb (或稳定 Te) 注入 GaAs 的样品, 在测量前进行与上述相似的退火处理.

穆斯堡尔谱测量中, 样品用作放射源, 放在液氮 (77K) 温度中. 23.9keV 的 γ 辐射射至含 ^{119}Sn 的共振吸收体. 吸收体放在室温, 由常加速模驱动. 用内转换电子探测器测量, 故这是散射穆斯堡尔谱.

对每一个经退火处理的样品进行多次测量 ($n = 4-7$), 每次测量时间为 12—25h. 由于本工作测的是时间相关穆斯堡尔谱, 需详细记录退火时刻 t_i , 每次测量的开始时间 t_{i1} 和结束时间 t_{i2} . 根据(9)式算出 ξ 值, 以此标记每一穆斯堡尔谱, 并分析谱线相对强度随 ξ 的变化. 本实验中, ξ 值为 0.19—0.98.

四、实 验 结 果

图 2 是 ^{119m}Te 注入 GaAs 的时间相关穆斯堡尔谱. 注入条件是 110keV, $10^{15}\text{Te}/\text{cm}^2$. 注入后经 300°C 退火 20min, 然后再 600°C 退火 15min. 各谱线标出相应的 ξ 值, ξ 值的计算参见(9)式. 本工作测得 10 多个时间相关谱, 图示清晰. 选取 5 个示于图 2 中. 为了对比, 图 2 中还附上 ^{119}Sb 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱. 该样品除放射性 ^{119}Sb 外, 还注入稳定 Te $10^{15}/\text{cm}^2$, 注入后经与 ^{119m}Te 注入样品相同的退火处理.

^{119}Sb 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱, 与 ^{119m}Te 的时间相关谱不同, 它是稳定的、不随时间而变的. 分析 ^{119}Sb 谱, 最强的谱线 I 的同质异能移在 -1.85mm/s , 与低剂量注入 ^{119}Sb 样品的谱峰值一样. 另外, 还存在谱线 II (同质异能移 $\sim -2.5\text{mm/s}$) 和谱线 III ($\sim -3.5\text{mm/s}$). 与前人对 ^{119}Sn 注入或别的方法掺 ^{119}Sn 到 GaAs 的穆斯堡尔谱测量的结果(参见表 1)相比较, ^{119}Sb 谱的谱线 I 的同质异能移 δ 值与他们关于 Sn_{As} 的值相一致, 故谱线 I 显然是 Sb 在 GaAs 中代位 As (即 Sb_{As}) 而产生的.

分析图 2 的 ^{119m}Te 时间相关谱,发现谱线结构较复杂. 对于小 ξ 值的 ^{119m}Te 谱,可看出它们包含 ^{119}Sb 谱的成分,故可把 ^{119}Sb 谱的三根谱线作为 ^{119m}Te 谱的组成部分. 但是,

^{119m}Te 谱相比 ^{119}Sb 谱有一很不同的谱线,它处在主线 I 的右侧. 此外,最左侧的谱线的 δ 绝对值也比 ^{119}Sb 谱的更大.

本实验是 ^{119m}Te (或 ^{119}Sb) 注入样品做穆斯堡尔源,而文献一般是 ^{119}Sn 注入

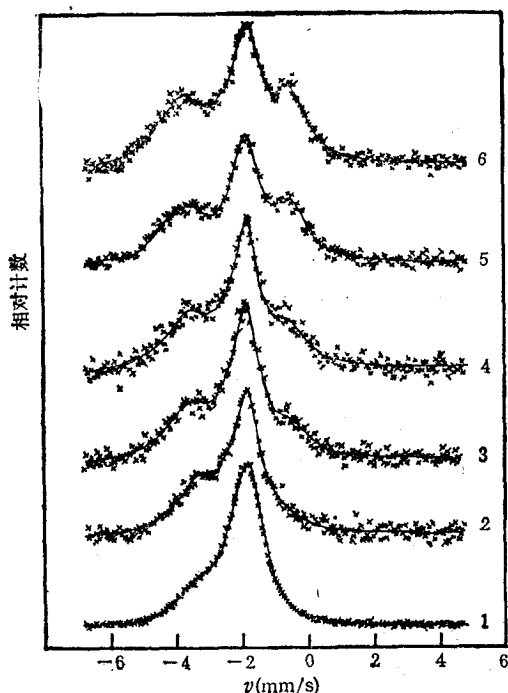


图 2 ^{119}Sb 加 $10^{14}\text{Te}/\text{cm}^2$ 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱 (曲线 1) 和 ^{119m}Te 加 $10^{14}\text{Te}/\text{cm}^2$ 注入 GaAs 的时间相关穆斯堡尔谱 (曲线 2-6) 曲线 2 为 $\xi = 0.19$; 曲线 3 为 $\xi = 0.44$; 曲线 4 为 $\xi = 0.65$; 曲线 5 为 $\xi = 0.92$; 曲线 6 为 $\xi = 0.98$

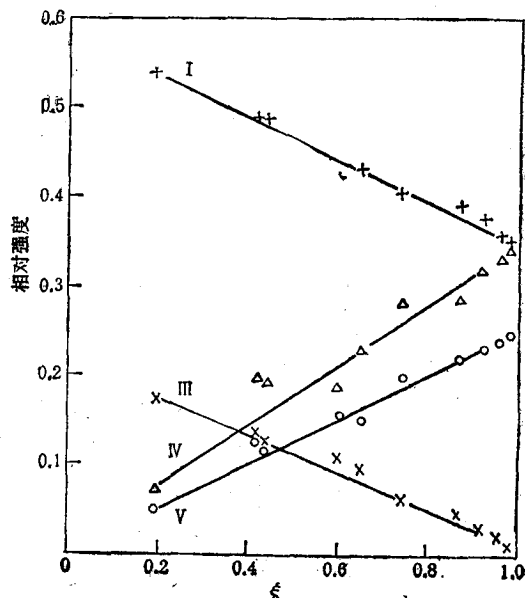


图 3 ^{119m}Te 注入 GaAs 的各穆斯堡尔谱线随 ξ 的变化

(或掺入)样品做吸收体(同质异能移相对于 BaSnO_3 计算). 为便于比较,下面分析谱线的同质异能移时,换算成同一标准,即把我们测得的 δ 值乘以 (-1) .

对图 2 进行计算机数据处理,得到各谱线的同质异能移 δ 值为

	谱线 I	谱线 II	谱线 III	谱线 IV	谱线 V
$\delta(\text{mm/s})$	1.85(4)	2.5(1)	3.5(1)	3.8(1)	0.52(5)

实验结果表明, ^{119m}Te 谱不是稳定的,会随时间发生变化. 我们把各谱线的相对强度表达成 ξ 的函数. 图 3 便是谱线 I、III、IV 和 V 相对强度随 ξ 的变化图,这是我们提出的时间相关谱表达方式. 至于谱线 II, 相对强度小,随 ξ 没有定向的变化规律.

五、结果分析与讨论

1. 前人关于 GaAs 中 Te 与 Sn 的穆斯堡尔谱结果

我们没有见过 ^{119m}Te 或 ^{119}Sb 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱发表,但过去有过一些 GaAs 中 ^{125}Te , ^{129}Te 和 ^{119}Sn 的穆斯堡尔谱的工作,现整理成表 1. 将我们的结果与之相对比,

表 1 前人关于 GaAs 中 ^{125}Te , ^{129}Te 和 ^{119m}Sn 的穆斯堡尔谱工作

放射性原子	谱线鉴别	T(K)	$\delta(\text{mm/s})$	是否 Q	样品制备	作 者	文献
^{125}Te	Te_{As}	77	0.1(1)	否	LPE ¹⁾	Williamson 等人	[1]
	沉淀 Ga_2Te_3	77	0.3(1)	是	LPE	Williamson 等人	[1]
^{129}Te	Te_{As}	4.2	0.60(3)	否	离子注入	Schroyen 等人	[2]
	Te_{As}	4.2	0.63(1)	否	离子注入	Niesen 等人	[3]
	Te-空位组合	4.2	0.77(3)	是	离子注入	Schroyen 等人	[2]
	$\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$	4.2	0.78(2)	是	离子注入	Niesen 等人	[3]
^{119m}Sn	Sn_{Ga}	室温	1.76(3)	否	离子注入	Neilsen 等人	[6]
	Sn_{As}	室温	1.83(4)	否	离子注入	Neilsen 等人	[6]
	位置 A(Sn_{Ga})	76	1.79(6)—1.9(1)	否	LPE	Williamson	[7]
	位置 A	76	1.78(2)—1.81(3)	否	MOVPE ²⁾	Williamson 等人	[8]
	$\text{Sn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$	室温	2.76(4)	是	离子注入	Weyer 等人	[9]
	$\text{Sn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$	77	2.84(5)	是	离子注入	Bonde-Neilsen 等人	[10]
	无序相中 Sn	室温	2.8(2)	否	离子注入	Holm 等人	[11]
	位置 B ³⁾	76	2.57(6)—2.8(1)	是	LPE	Williamson	[7]
	位置 B ⁴⁾	76	2.64(6)—2.8(1)	是	MOVPE	Williamson 等人	[8]
	Sn_i	室温	3.5(3)	否	离子注入	Holm 等人	[11]
	Sn_i	76	3.41(5)	否	离子注入	Bonde-Neilsen 等人	[10]
	位置 C(Sn_i)	76	3.7(1)	否	MOVPE	Williamson 等人	[8]
	Sn-2V	室温	1.26(15)	否	离子注入	Holm 等人	[11]

注 1) LPE 为液相外延。

2) MOVPE 为金属有机物气相外延。

3) 设想为团粒结构或沉淀物。

4) 设想为中性 Sn。

对结果的分析与讨论是有益的。

2. ^{119m}Te 注入 GaAs 样品的穆斯堡尔谱特征

(1) 图 3 表明, 谱线 I 和 III 的相对强度随 ξ 的增加而减小, 而谱线 IV 和 V 则随 ξ 而增大。谱线 V 是一线峰很清晰的线, δ 值在 0.52mm/s, 此值比主线 I 的 1.85mm/s 小很多, 不但在 ^{119}Sb 注入样品中没发现, 在前人关于 ^{119}Sn 的穆斯堡尔谱结果¹⁾(见表 1 的下半部, δ 值范围在 1.26—3.7mm/s 之间)也没有过。

(2) ^{119m}Te 注入 GaAs 谱的时间相关特征表明, 在 Te 注入 GaAs 后 600℃ 退火时 Te 原子的环境是不同于 Sb 原子的环境的, 并且当 ^{119m}Te 原子衰变为 ^{119}Sb 时能保存着原来的环境(至少很大程度上保持了原环境)。换言之, 同样的 23.9keV ($^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$) 的穆斯堡尔跃迁有不同的谱结构和 δ 值, 不是决定于发生 γ 辐射时刻该质点是何种原子, 而是决定于退火时该质点是何种原子 (Te 抑或 Sb), 即是说有环境继承性, 退火时 ($t = t_a$) 的环境能保存至后来 ($t = t_{in}$ 至 t_{fin}) 的测量中。若没有环境继承性, 则穆斯堡尔谱应与 ξ 无关。

¹⁾ ^{119m}Te 谱(或 ^{119}Sb 谱)与 ^{119}Sn 谱的 δ 值是可以比较的, 因为两者应用相同的 23.9keV 穆斯堡尔跃迁。

3. 原子移动说与电子移动说

谱线 II—V 的出现表示有部分注入原子偏离代位型, 这种偏离至少可分为两大类原因, 一是原子移动, 二是电子移动. 以前许多作者采用前者 (参见文献 [2, 3, 6—11]), Morgan^[12] 提出的模型强调电子移动, 属于后者. 我们的结果表明穆斯堡尔谱的时间相关性, 即退火时环境的继承性, 故有利于原子移动说. 在 600°C 退火时, ^{119m}Te 原子具有 Te (不同于 Sb) 的环境, 即使以后该原子衰变成 ^{119}Sb , 但样品处于室温, 没有足够热能使原子移动引起的相应于 Te 的偏离变至相应于 Sb 的偏离. 若电子移动是偏离代位型的原因, 由于电子移动要求的能量与时间远比原子运动要小, 则在 ^{119m}Te 衰变成 ^{119}Sb 后, 应能基本上变至相应于 Sb 的偏离状态.

4. Te 在 GaAs 中的状态

对于离子注入和退火后 GaAs 中 Te (或 S, Se) 的状态, 过去曾提出过几种可能. 一般说 (参见文献^[13]), 可有四类状态: (1) 代位式 Te_{As} . (2) 间隙式 Te_{i} . (3) 与空位 (或空位群) 组合, 这又有许多具体形式, 如 $\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$, $\text{Te}-2\text{V}$ 等等, (4) 沉淀.

对比本工作关于 ^{119m}Te 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱结果与别人关于 GaAs 中 ^{125}Te 与 ^{129}Te 的结果 (见表 1 上半部), 可看出: 1) 三者中均有一单线, 相应于代位式 Te_{As} . 2) 不同作者^[1-3] 对 ^{125}Te 或 ^{129}Te 的穆斯堡尔谱的其他结构, 均用一组四极矩谱线 (1Q) 来加以描述. 但 Williamson 等人^[1] 认为 ^{125}Te 谱的 1Q 是由于 Ga_2Te_3 沉淀, 而 Niesen 等人^[3] 认为 ^{129}Te 谱的 1Q 是由于 $\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$, Schroyen 等人^[2] 认为 ^{129}Te 谱的 1Q 是由于 Te 与空位的组合. 前者与后两者的判断明显不同. 后两者虽均认为与空位有关, 但具体的结构形式也是略有不同. 3) 我们关于 ^{119m}Te 的谱没有明显的四极矩分裂结构, 而出现多根单线. 似乎本工作结果与前人的不相同, 但实际上没有外观上的四极矩分裂并不等于不存在四极矩谱线, 这是由于 ^{119m}Te 样品中的四极矩分裂值要比 ^{125}Te 或 ^{129}Te 样品小得多, 可在理论上作一估算¹⁾, 得到 ^{119m}Te 样品的四极裂距 $\sim 0.4\text{mm/s}$, 而对 ^{129}Te 相应值 $\sim 2\text{mm/s}$. 所以在本实验中, 这是不能分辨开的四极矩谱线, 可用单线来近似分析和鉴别. 总之, 从根本上看, 本工作结果与前人关于 ^{125}Te 与 ^{129}Te 的实验结果没有肯定的矛盾, 可以认为是一致的, 但本实验结果又给出一些新东西.

5. 谱线鉴定

如上节所述, ^{119m}Te 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱, 可用 5 条谱线分析. 谱线 I 显然对应于代位式 Te_{As} , 其相对强度随 ξ 的变化 (见图 3) 是很易理解的, 因为 ξ 的增加表示该次测量中穆斯堡尔跃迁来自退火时刻是 ^{119m}Te 的部分增加 (即来自退火时刻是 ^{119}Sb 的部分减少), 这可用退火时 Te 原子与 Sb 原子的周围环境的不同来解释. 即是说, ^{119m}Te 比 ^{119}Sb 有更多百分比的原子偏离代位型.

谱线 III 看来与 Sb 原子相联系; 其同质异能移 δ 值为 3.5mm/s , 与前人关于 GaAs 中掺 ^{119m}Sn 的 δ 值 (3.41mm/s ^[10], 3.7mm/s ^[8]) 基本一致. 故可作与前人相似的假设, 即

1) 对 ^{119m}Te , 穆斯堡尔跃迁相应自旋 $I = \frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{3}{2}$, 四极分裂是双线. 对 ^{129}Te , $I = \frac{7}{2} \longleftrightarrow \frac{5}{2}$, 四极分裂是一组由多根谱线组成的结构, 这里仅估算两根强谱线间的裂距. 引用 $|Q(^{119m}\text{Te})| \sim 0.08\text{barn}$, $|Q(^{129}\text{Te})| \sim 0.6\text{barn}$ 值进行估算.

对应于间隙原子 Sb_i 。这样, 图 3 所示的谱线 III 相对强度随 ξ 增加而减小的规律便可理解。

谱线 IV 的相对强度随 ξ 增加而增加, 且其 δ 值最大 (3.8 mm/s), 并且不在 ^{119}Sb 注入样品中出现, 表明这与 Te 原子环境有关。根据大的 δ 值, 可判断这与间隙式 Te 原子有关。由 δ 值大小, 估算出约有 2 个 s 电子在其 5s 壳层, 间隙式状态似最可能。但是 Te 原子半径大于 Ga 或 As 的, 故处在位错环的间隙式原子比简单间隙式原子更合理。TEM 观察表明 GaAs 离子注入样品在 600°C 退火后能除去孪晶、堆垛层错, 但仍存在位错环^[14]。

谱线 V 的相对强度也随 ξ 增加而增加, 其 δ 值很小 (0.52 mm/s), 表明探测原子的外壳层的 s 电子很少。这谱线显然与 Te 原子环境有关, 很可能是 Te 与空位的某种组合, 也可能是沉淀。如前述, 有人根据 ^{129}Te 谱认为是 Te 与空位的组合^[2,3], 也有人根据 ^{125}Te 谱认为是 Ga_2Te_3 沉淀^[1], 这不一致, 也表明单靠一种谱或一种数据而作出鉴定是不充分的。单从图 2 和图 3 的结果也是不能弄清楚的。为了进一步研究这个问题, 我们又测量了 ^{119m}Te 加 10^{15} 稳定 Sb/cm^2 注入 GaAs 并经 600°C 退火的样品的穆斯堡尔谱, 其结果与图 2 相似, 表明高剂量注入的不管是 Te 抑或 Sb, 均有时间相关性, 故我们认为 Te 与空位的组合模型比沉淀模型符合更多的实验结果。

对于谱线 II, 其强度较弱, 又在强谱线 I 附近, 其相对强度随 ξ 的变化不能发现有定向的规律, 故很难作出肯定的鉴定。根据 δ 值 (2.5 mm/s), 对比表 1 中 ^{119}Sn 谱 (δ 值为 2.5—2.8 mm/s) 的结果, 或许象 Holm 等人假设的那样是 Te 与 Sb 在无序相中。

归纳起来, 用表 2 表示 ^{119m}Te 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱的鉴定。

表 2 ^{119m}Te 注入 GaAs 的穆斯堡尔谱

谱 线	$\delta(\text{mm/s})$	鉴 定
I	1.85(4)	代位 Te 与 Sb
II	2.5(1)	可能无序相中 Te 与 Sb
III	3.5(1)	间隙 Sb
IV	3.8(1)	间隙 Te
V	0.52(5)	Te 与空位的组合

六、结 论

利用两步衰变 $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$, 测量 ^{119m}Te 注入 GaAs 并经 600°C 退火的样品的穆斯堡尔谱, 分析谱随 $\xi = \Phi_{\text{Te}}/\Phi_{\text{Sb}}$ 的变化, 表明这种时间相关穆斯堡尔谱是可行的。

测量结果表明, 穆斯堡尔谱中谱线 I 和 III 随 ξ 增加而减小, 谱线 IV 和 V 随 ξ 增加而增大。这反映 GaAs 中退火时 Te 原子的环境与 Sb 原子的环境的不同, 并且退火时的环境能基本上保存至后来的测量中, 即存在环境继承性。这特征有利于注入原子偏离代位型的原子移动说。

各谱线的同质异能移 δ 值及来源鉴别归纳在表 2。其中谱线 V 的 δ 值 (0.52 mm/s) 很小, 被认为是 Te 与空位的组合。这样小的 δ 值, 在前人关于 ^{119}Sn 的谱中也没有发现

过。

由于这种穆斯堡尔谱的时间相关性,故测量中需准确记录退火时刻、每次穆斯堡尔测量的起始时间和终止时间。因为这种时间相关谱不是单一时间参数的函数,而是与三个时间量有关,故我们定义一个更有物理意义的量 ξ 来作为参数。结果表明这种表达方式是可行的。

时间相关穆斯堡尔谱提供一种新的手段,可用来研究固体中原子环境的变化,可获得固体中原子与缺陷互作用的信息。本工作把这种新型谱应用于 ^{119m}Te 注入GaAs,自然可望扩展应用于其它的固体,也可能扩展至别的两步衰变过程。

· 本工作得到荷兰政府教育科学部和中国国家教育委员会博士点科学基金的资助。F. Ten Broek 帮助进行同位素化学分离, J. Smit 帮助进行离子注入,作者表示感谢。莫党、张桂林还对 H. de Waard 教授和 L. Niesen 教授给予他们在荷兰工作期间热情的接待和支持,深表谢意。

- [1] D. L. Williamson, P. Gibart, *J. Phys.*, **C14**(1981), 2511.
- [2] D. Schroyen, P. Hendrickx, G. Langouche, *Materials Science Forum*, **10—12**(1986), 1177(Proc. of ICDS-14, Paris).
- [3] L. Niesen, D. O. Boerma, Zhang Yi Qun, *Hyperfine Interactions*, **35**(1987), 729.
- [4] G. J. Kemerink, H. de Waard, L. Niesen, D. O. Boerma, *Hyperfine Interactions*, **14**(1983), 37.
- [5] C. M. Lederer, V. S. Shirley ed., *Table of Isotopes*, Wiley, New York, (1978).
- [6] O. H. Neilsen, F. K. Larsen, S. Damgaard, J. W. Petersen, G. Weyer, *Z. Phys.*, **B52**(1983), 99.
- [7] D. L. Williamson, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 3466.
- [8] D. L. Williamson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 1739.
- [9] G. Weyer, S. Damgaard, J. W. Petersen, J. Heinemeier, *J. Phys.*, **C13**(1980), L181.
- [10] K. Bonde-Neilsen, H. Grunn, H. Haas, F. T. Pedersen, G. Weyer, in ICDS-13, AIME, **14a**(1985), 1065.
- [11] N. E. Holm, G. Weyer, *J. Phys.*, **C13**(1980), 1109.
- [12] T. N. Morgan, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 2664.
- [13] A. Lidow, J. F. Gibbons, V. R. Deline, C. A. Evans, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4130.
- [14] J. S. Williams, H. B. Harrison, in *Laser and Electron Beam Solid Interactions and Materials Processing*, eds, J. F. Gibbons, L. D. Hess, I. W. Sigmon, North Holland, Amsterdam, (1981), p. 209.

TIME-DEPENDENT MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND ^{119m}Te IMPLANTED GaAs

MO DANG

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275

ZHANG GUI-LIN

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201849

L. NIESEN H. DE WAARD

Laboratorium voor Algemene Natuurkunde, University of Groningen, Netherlands

(Received 3 March 1989)

ABSTRACT

A new type of Mössbauer spectroscopy-time-dependent Mössbauer spectroscopy is proposed and realized on the basis of using two-step decay $^{119m}\text{Te} \longrightarrow ^{112}\text{Sb} \longrightarrow ^{119}\text{Sn}$. For the GaAs samples implanted with dose of $110\text{keV } ^{119m}\text{Te} + 10^{15} \text{ stable Te/cm}^2$ and annealed at 600°C , the relative intensities of various lines of the Mössbauer spectra have been measured as functions of ξ , a parameter being equal to $\Phi_{\text{Te}}/\Phi_{\text{Te}+1}$, by definition ξ itself is determined from the annealing time t_a , the initial time t_i and the final time t_f of the measurement of each spectrum. This kind of time-dependent Mössbauer spectroscopy can be used to investigate the change of the environment of the probe atoms in solid. The lines of Mössbauer spectra have been identified. The problem of the environment change of Te atom in GaAs after its decay into Sb and the mechanism of the non-substitutional Te have been discussed. Our experimental results are also compared with previous data taken from Mössbauer spectra of ^{125}Te and ^{123}Te in GaAs.

PACC: 7680; 6170T