

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ $Ga_2S_3(Se_3)$, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

*И. М. Аскеров, В. Ф. Мастеров, В. Н. Кондратьев,
К. Г. Биннатов, Г. К. Асланов, А. О. Мехрабов,
Х. Ф. Гаджиев*

Приводятся результаты измерений углового распределения аннигиляционных квантов (УРАГК) и спектра времени жизни позитронов в дефектных соединениях Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированных переходными и редкоземельными элементами. Установлено, что легирование приводит к существенному изменению параметров спектров УРАГК и времени жизни позитронов. На основе полученных экспериментальных данных вычислена концентрация центров захватывающих позитронов, которая составляет $(0.7-0.9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В работах [1-3] методами ЭПР и ЯГР было показано, что в дефектных кристаллах типа $A_2^{II}B_3^{VI}$ вследствие высокой концентрации собственных дефектов наблюдается значительная растворимость примесей (Fe, Mn, Eu, и установлена природа химической связи и зарядового состояния атомов примесей. Анализ спектров ЭПР и ЯГР показал, что примесные атомы не замещают атомы решетки, а взаимодействуют с вакансиями, образуя «двойной» центр типа $(Me^{2+} - V_{Ga}^{2-})^0$ (где $Me = Fe, Mn, Eu$).

Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению примесных состояний в дефектных кристаллах типа $A_2^{II}B_3^{VI}$ различными методами, природа дефектов и электронная структура примесных центров до сих пор не выяснены.

Аннигиляции позитронов являются перспективным неразрушающим методом изучения электронной структуры примесных центров в полупроводниковых материалах и обладают высокой чувствительностью к дефектам кристаллической решетки. Этот метод также успешно применяется для определения концентрации заряженных и нейтральных центров в дефектных кристаллах [4]. Измерения и анализ времени жизни позитронов, зависящих от состояния электрона и позитрона в момент аннигиляции, позволяют получить прямую ценную информацию об электронной структуре в решетке и в области дефекта.

В настоящей работе представлены результаты изучения спектров углового распределения аннигиляционных гамма-квантов (УРАГК) и времени жизни позитронов в дефектных кристаллах $Ga_2S_3(Se_3)$, содержащих различное количество примесей (Fe, Mn, Eu) с целью идентификации дефектов в этих материалах.

Спектры УРАГК измерены при комнатной температуре на стандартном длиннощелевом спектрометре с угловым разрешением 1 мрад. Источником позитронов был выбран радиоактивный изотоп ^{22}Na активностью 5 мКи, имеющий период распада, равный 2.6 года. Число импульсов в максимуме спектра углового распределения $5 \cdot 10^4$. Погрешность в изменении интенсивности аннигиляционного излучения не превышала 0.5 %.

Измерения времени жизни позитронов проводились на спектрометре, имеющем разрешение по кривой мгновенных совпадений от радиоактивного источника ^{60}Co 300 пс. Для записи и анализа спектров использовался анализатор амплитуд импульсов АИ-1024 на линии с ЭВМ, имеющий дополнительную цифровую стабилизацию. Проводился двухкомпонентный анализ спектров времени жизни позитронов по программе на основе алгоритма «POSITRONFLT EXTENDED» с учетом функции временного разрешения поверхностных эффектов.

Для изучения свойств твердых тел с помощью позитронов существуют три основных метода. Один из них основан на эффекте угловой корреляции между двумя образующимися аннигиляционными квантами. Если $f(p_x, p_y, p_z)$ — функция распределения аннигилирующих электронно-позитронных пар по импульсам, то экспериментально измеряемая скорость счета $N(\theta = p_z/mc)$ как функция угла, определяющего отклонение направленного вылета гамма-квантов от 180° , для установки «длинно-щелевой» геометрии определяется выражением

$$N(\theta) = A \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(p_x, p_y, \theta mc) dp_x dp_y,$$

где A — некоторая константа.

Если не учитывается кинетическая энергия позитрона по сравнению с кинетическими энергиями электронов в твердом теле, то $f(p_x, p_y, p_z)$ описывает распределение электронов по импульсам. Это позволяет исследовать распределение электронов внешних атомных оболочек по проекции их импульса.

На рис. 1 представлены типичный спектр УРАГК для «чистых» Ga_2S_3 (1) и легированных $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Fe}\rangle$ (2) образцов при комнатной температуре. Из этого рисунка

видно, что легирование приводит к увеличению приведенной высоты N_0 и уменьшению полуширины Γ_0 спектра. Отсюда можно заключить, что при легировании в соединении Ga_2S_3 возрастает количество центров захвата позитронов. Это заключение подтверждают результаты измерений спектров УРАГК в соединениях Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 с различной концентрацией примесных атомов Fe, Mn и Eu.

На рис. 2 показана зависимость приведенной высоты интенсивности спектра УРАГК (N_0) от концентрации примесей и Eu в соединениях Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 .

Увеличение концентрации примесей приводит к возрастанию N_0 , обусловленному увеличением концентрации центров захвата позитронов. Взаимодействие позитронов с вакансиями приводит к возникновению пространственной локализации позитронов в области дефектов решетки. Поскольку позитроны отталкиваются атомными ядрами, позитронам энергетически выгодно занимать вакантные места в кристаллической решетке. Сужение кривых угловых корреляций происходит вследствие того, что в областях дефектов, захватывающих позитроны, возрастает доля электронов с малыми импульсами по сравнению с «чистыми» кристаллами $\text{Ga}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$.

$N \cdot 10^{-3}$, счет совпадений

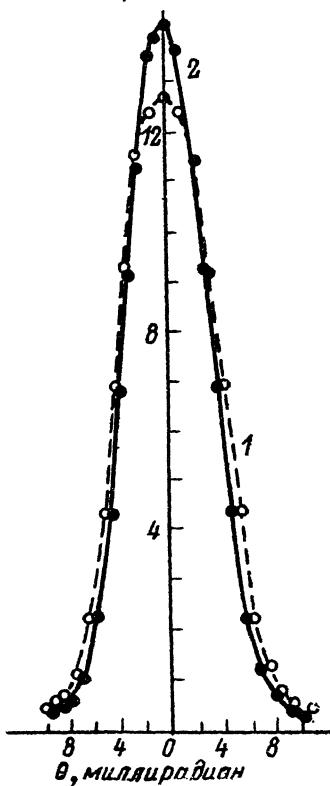


Рис. 1. Спектр УРАГК для «чистых» Ga_2S_3 (1) и легированных $\text{Ga}_2\text{S}_3\langle\text{Fe}\rangle$ (2) при 290 К.

Захват позитронов дефектами кристаллической решетки влияет также на время жизни позитронов в Ga_2S_3 . Известно, что вид спектров аннигиляции позитронов зависит от микроструктуры решетки и от самой природы кристалла, в котором происходит замедление позитрона до тепловых скоростей. Поэтому для сравнения с дефектными кристаллами Ga_2S_3

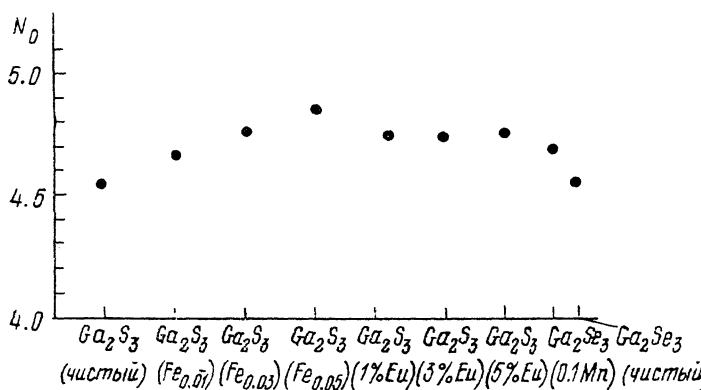


Рис. 2. Зависимость приведенной высоты N_0 спектра УРАГК в Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 от концентрации примесей Fe, Mn и Eu при 290 К.

нами были анализированы результаты измерения времени жизни позитронов в (Ge, Si).

На рис. 3 приводится спектр времени жизни позитронов для «чистого» Ge и соединения Ga_2S_3 .

В «чистых» полупроводниковых материалах (Ge, Si) без дефектов значительного различия между значениями времени жизни позитрона не обнаружено ($\tau \sim 0.25 \cdot 10^{-9}$ с). В легированных образцах время жизни возрастает на $\sim 10\%$.

Химическая природа мелких доноров и акцепторов, определяющая тип проводимости Ge и Si, не влияет на время жизни позитрона в Ge и Si.

Совокупность экспериментальных и расчетных данных позволяет сделать заключение, что в бездефектных Ge и Si позитроны аннигилируют преимущественно на валентных электронах. В соединениях типа A^3B^5 характер процессов взаимодействия и аннигиляции позитронов сходен с Ge и Si, время жизни позитрона состоит из одной компоненты и составляет $\sim 240 \div 250$ ps.

Изучение аннигиляции позитронов в полупроводниках, содержащих в высокой концентрации различного рода дефекты структуры (дислокации, вакансии, поры), позволило установить, что позитроны интенсивно захватываются такими дефектами.

В случае точечных дефектов следует ожидать больших сечений захвата позитронов и больших изменений параметров спектров аннигиляции в том случае, когда дефекты обладают достаточно глубоким уровнем энергии в запрещенной зоне, заряжены отрицательно и их концентрация позволяет наблюдать эффект захвата при достижимой статистической точности экспериментальных данных. В полупроводниковых соединениях $GaAs\langle Cr \rangle$ примеси типа Cr обладают эффективным отрицательным потенциалом и оказывают влияние на характеристики аннигиляции

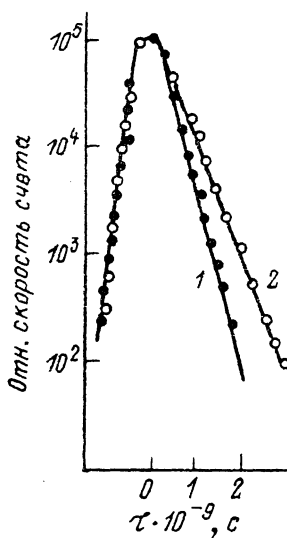


Рис. 3. Спектр времени жизни позитронов в Ge (1) и Ga_2S_3 (2).

позитронов — возрастание времени жизни и уменьшение ширины кри-
вой углового распределения, обусловленное образованием связанных
состояний позитрон—глубокий центр. Сечение захвата позитрона глубо-
ким центром определяется по относительному изменению в параметрах
спектра углового распределения

$$\sigma_i = J_d [(1 - J_d) \tau_0 V_{e+} N_d]^{-1},$$

где J_d — относительное изменение параметра спектра (например, при-
веденная высота кривой углового распределения); τ_0 — время жизни
позитрона в бездефектной области кристалла; V_{e+} — тепловая скорость
термализованного позитрона; N_d — концентрация центров, захватываю-
щих позитрон; σ_i составляет 10^{-15} — 10^{-16} см².

В работе [5] изучены дефекты в нелегированном соединении GaAs
методом измерения времени жизни позитрона. Обнаружены вакансион-
ные дефекты, их концентрация составляет $\sim 10^{18}$ см⁻³. При изохронном
отжиге дефекты исчезают при 500 °С. Предполагается, что дефекты —
вакансии в As-подрешетке, обусловленные нестехиометрическим соста-
вом матрицы.

Поскольку локальная электронная структура изменяется в зависи-
мости от зарядового состояния дефекта, следует ожидать, что параметры
спектров аннигиляции позитронов будут зависеть от зарядового состояния.

В работе [6], посвященной изучению точечных дефектов в системе
As—Se, проанализированы экспериментальные данные, допускающие
наличие двух компонент в спектре времени жизни: $\tau_1 \sim (0.21 - 0.22) \times$
 $\times 10^{-9}$ с связана со свободной аннигиляцией позитрона; τ_2 — долгожи-
вущая компонента, связанная с аннигиляцией в отрицательно заряжен-
ных точечных дефектах, $\tau_2 \sim (0.36 - 0.37) \cdot 10^{-9}$ с.

Концентрацию дефектов можно вычислить исходя из соотношения

$$[\sigma V_{e+}] = J_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (1)$$

где σ — поперечное сечение захвата позитрона 10^{-15} — 10^{-16} см²; V_{e+} —
тепловая скорость термализованного позитрона; τ_1 и τ_2 — значения ком-
понент в спектре времени жизни позитронов ($\tau_1 < \tau_2$); J_2 — интен-
сивность компоненты τ_2 (долгоживущей).

| Соединение | τ_1 , пс | τ_2 , пс | J_1 , % | J_2 , % | Γ_0 , мрад |
|--|---------------|---------------|-----------|-----------|-------------------|
| Ga ₂ S ₃ (чистый) | 220 | 356 | 47 | 50 | 9.5 |
| Ga ₂ S ₃ (3 % Fe) | 195 | 342 | 40 | 57 | 8.5 |
| Ga ₂ S ₃ (0.5 % Mn) | 275 | 466 | 83 | 15 | 8.0 |

Результаты измерений и анализа спектров времени жизни позитронов
в соединениях Ga₂S₃, легированных Fe и Mn (Γ_0 — полуширина спектра
УРАГК) представлены в таблице. Из этой таблицы можно видеть, что
легирование Fe в соединении Ga₂S₃ приводит к незначительному изменению
интенсивности долгоживущей компоненты τ_2 (J_2 возрастает от 50 до 57 %) и,
собственно, возрастанию центров захвата позитронов, отрицательно
заряженных точечных дефектов. Вычисления концентрации центров
захвата по формуле (1) дают значения $c \sim (0.70 - 0.90) \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Легирование Mn соединения Ga₂S₃ приводит к существенному изме-
нению параметров спектра времени жизни позитронов, по сравнению
с чистым Ga₂S₃. Возрастает значение и интенсивности компоненты τ_1
(J_1). Интенсивность долгоживущей компоненты уменьшается до 15 %.

По-видимому, при легировании Mn соединения Ga_2S_3 изменяется зарядовое состояние центров захвата позитронов, что приводит к большим изменениям параметров спектров времени жизни.

Захват позитронов дефектами типа вакансии приводит к уменьшению полуширины кривой УРАГК Γ_0 .

Таким образом, на основании экспериментальных данных по аннигиляции позитронов в дефектных кристаллах $Ga_2S_3(Se_3)$, легированных Fe, Mn и Eu, можно предположить, что сужение корреляционных спектров и возрастание интенсивности соответствующей компоненты временного спектра приводят к образованию связанного состояния позитрона с дефектами кристалла Ga_2S_3 , что свидетельствует о высокой степени дефектности в этих образцах ($c \sim 0.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Список литературы

- [1] Аскеров И. М., Асланов Г. К., Насреддинов Ф. С., Тагиев Б. Г. // ФТП. 1989. Т. 23. № 6. С. 1083—1087.
- [2] Аскеров И. М., Кобелев В. Ф., Мастеров В. Ф., Тагиев О. Б., Штельмах К. Ф., Лихолит И. Л. // ФТП. 1989. Т. 23. № 7. С. 1307—1309.
- [3] Askerov I. M., Aslanov G. K., Mekhvalov A. O., Hajiev H. F. // Hyperfine inter. 1990. V. 60. P. 699—704.
- [4] Методы позитронной диагностики и расшифровка спектров аннигиляции позитронов. Ташкент: ФАН, 1985.
- [5] Positron annihilation / Ed. P. S. Jaih. 1985. P. 684—686.
- [6] Alekseeva O. K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 48. P. K169—K173.

Азербайджанский
инженерно-строительный институт
Баку

Поступило в Редакцию
7 июня 1991 г.