

# Spectrele de rezonanță gama Mössbauer în antimonidul de galiu dopat cu Fe

Eugen Gheorghită, Alexei Mihălache, Constantin Turtă

Universitatea de Stat Tiraspol, Moldova, MD 2069 Chişinău, str. Gh. Iablocikin 5  
Institutul de Chimie al AŞM, centrul "Chimie Fizică și Nanocompozite", Chişinău, Moldova

**Abstract-** În această lucrare se prezintă pentru discuție rezultatele studierii spectrelor de rezonanță nucleară gama (Spectrelor Mössbauer, SM) al antimonidului de galiu dopat cu izotopul  $^{57}\text{Fe}$  în diapazonul de concentrații (1÷3 % atomare) pentru intervalul de temperaturi (4,2÷300 K) în lipsa câmpului magnetic exterior. S-a determinat structura fierului în antimonidul de galiu în forma  $3d^5$ .

**Cuvinte chee-** deplasarea izomerică, lăţimea liniei spectrale, spectre Mössbauer, scindarea cuadripol, suprafaţa relativă a subspectrului.

## ÎNTRUDUCERE

Antimonidul de galiu GaSb prezintă un semiconductor ce face parte din grupa  $A^3B^5$ , cu lărgimea benzii energetice îngustă, masa efectivă a electronilor mică și mobilitate mare. GaSb este materialul de bază cu reţeaua cristalină potrivită pentru construcția dispozitivelor optoelectronice, în diapazonul 0,8-4,3  $\mu\text{m}$ . Cercetarea antimonidului de galiu a fost îmbunătățită datorită necesității materialelor noi optoelectronice compatibile, fibre optice în limitele 2-4  $\mu\text{m}$ . Comentarii în dezvoltarea și fabricarea dispozitivelor în baza antimonidului de galiu pot fi găsite în Milines și Polyakov [1], Dutta și Bhat [2].

Pentru cercetarea atomilor de impuritate în semiconductoare sunt folosite cele mai diverse metode experimentale. Tehnologia modernă a materialelor semiconductoare permite obținerea probelor, ce satisfac cerințelor, practic fiecărei metode experimentale fizicii corpului solid. Cele mai răspândite metode pentru cercetarea impurităților s-au obținut la măsurarea conductibilității electrice, efectele galvanomagnetice, fotoconductibilitatea, t.e.m - termoelectrică ș.a. Cu ajutorul acestor metode, aplicate materialelor semiconductoare, se obțin o mare parte a informației referitor la starea impurităților atomilor în semiconductoare. Toate aceste metode se referă la așa numitele metode indirecte, adică informația obținută în experiment, se referă la purtătorii de sarcină dar nu direct la atomii impuri. Interpretarea acestor date, în ceea ce privește structura centrelor de impuritate referitor implicării, mai mult sau mai puțin, pozițiilor arbitrare, prin urmare, necesită o mare precauție și în cele din urmă se bazează pe rezultatele obținute prin metode directe. Metodele directe, care conțin informații directe despre atomii de impuritate studiate sunt: rezonanța electronică paramagnetică, rezonanța magnetică nucleară, rezonanța cuadripol nucleară, spectroscopia fotoelectronică, radiații nucleare unghiulare perturbate etc. Printre aceste metode se referă și spectroscopia Mössbauer. Este bine-cunoscut rolul metodei spectroscopiei rezonanța electronică paramagnetică la fondarea-justificarea teoriei centrelor de

impuritate în semiconductoare. Însă aceste metode nu sunt atât de universale, ca exemplu, măsurarea conductibilității electrice sau efectul Hall, și anume, aplicabile unui număr limitat materialelor semiconductoare sau unui set de impurități în ele.

Caracteristicile distincte ale efectului Mössbauer, care permite să concureze cu alte metode directe sunt:1) posibilitatea de a obține într-un experiment mai mulți parametri, care poartă informații direct pe atomii impuri și împrejurimile sale; 2) selectivitatea absolută a izotopului cercetat; 3) insensibilitate pentru raze lungi de acțiune.

În ultimii ani în literatura de specialitate s-a acumulat un volum semnificativ de informații cu privire la centrele de impuritate în semiconductori, obținute prin spectroscopie Mössbauer.

În figura 1 sunt prezentate schemele nivelurilor nucleare, revizuite descrise de izotopii Mössbauer și schemele de dezintegrare a nucleelor mamă pentru ele.

Aceste sisteme explică diferența dintre opțiunile spectroscopiei de absorbție și emisie, și în continuare va servi pentru ilustrarea rezultatelor, obținute pentru impurități concrete.

În ambele versiuni ale spectroscopiei participă o sursă radioactivă, care emit coante Mössbauer la tranziția unor nuclee din starea excitată în starea staționară, precum și de absorbție, care conține același nucleu în stare staționară și poate absorbi radiații la rezonanță. Cea mai răspândită versiune este de absorbție, substanța cercetată este absorbantă, pentru aceasta se folosește sursa de radiație standart cu o singură linie de emisie. Sensibilitatea acestei variante spectroscopice nu depășește  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>.

În versiunea de emisie ca impuritate în probă sunt introduse atomi radioactivi, după transformările nucleare care formează izotopi Mössbauer în stare excitată. Radiația acestui izomer este analizată cu ajutorul absorbției standart cu o singură linie de absorbție. Sensibilitatea spectroscopica acestei variante se determină prin activitatea specifică utilizat de către substanța radioactivă și poate ajunge la  $10^{13}$  at/cm<sup>3</sup>.

Menționăm că printre elementele izotope existente prezintă o importanță semnificativă ca componente dopante a multor materiale semiconductoare.

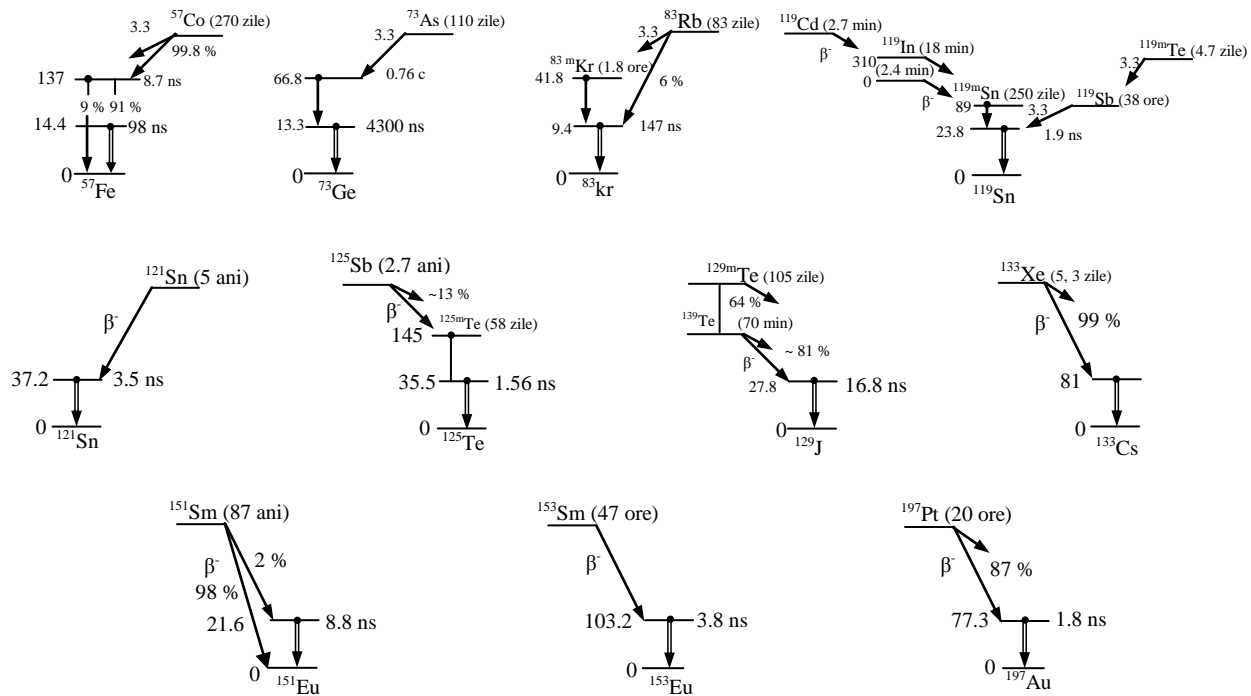


Fig. 1. Schemele de dezintegrare a nucleelor radioactive, care conduc la formarea nivelurilor Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{121}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  și  $^{197}\text{Au}$  [3].

Din schemele nivelurilor Mössbauer formate  $^{119}\text{Sn}$  se vede, că tranziția pentru  $^{119}\text{Sn}$  pot fi utilizate în experimente pentru cinci impurități diferite: cadmiu, indiu, staniu, antimoniu, telur figura 1. În prezent efectul Mössbauer este găsit în mai mult de 40 de izotopi, dar pentru scopurile fizicii semiconductoarelor pot fi utilizate nu mai mult de 15 izotopi. Menționăm că printre elementele izotope existente prezintă o importanță semnificativă ca componente dopante a multor materiale semiconductoare.

Parametri de bază ale spectrelor Mössbauer, care se utilizează în această lucrare sunt: deplasarea izomerică  $\delta$  (permite să identificăm stările electronice și de sarcină a atomilor de impuritate), scindarea cuadripol  $\Delta$  (permite să determinăm simetria locală a centrelor de impuritate și să tragem concluzii cu privire la formare de asociații acestui centru cu alte defecte ale cristalului), lățimea liniei spectrale  $\Gamma$  (poartă informație cu privire la interacțiunile slab hiperfine).

Sinteza probei (pentru mostrele "1.00 %"  $m_{\text{Ga}}=1.2969$  g,  $m_{\text{Sb}}=2.2644$  g,  $m_{\text{Fe}}=0.0212$  g și "3.00 %"  $m_{\text{Ga}}=0.6545$  g,  $m_{\text{Sb}}=1.4250$  g,  $m_{\text{Fe}}=0.0331$  g), Fe-57 au fost introduse într-o fiolă de cuarț optic. Containerului cu componentele respective a fost instalat în cuptorul electric (conectat cu un variator mecanic de frecvență 50 Hz) și menținut la temperatura 900 °C timp de 24 ore. După deconectarea cuptorului a avut loc răcirea probei în regim liber. Produsul obținut a fost transformat în pulbere și apoi introdus în instalația de topire zonală. Din cristalul obținut au fost separate 0.040 g, transformate în pulbere și utilizate ca probă pentru măsurători Mössbauer.

Spectrele Mössbauer au fost măsurate în centrul "Chimie Fizică și Nanocompozite" din Institutul de Chimie al AȘM (Chişinău, Moldova) la instalația Mössbauer MS4 WRC (WEB ResearchCo) cu spectrometrul de rezonanță gama W302 de tip electrodinamic, traductor de viteză VT400, contor proporțional de tip gaze Kr/CO<sub>2</sub>, cu bloc de temperaturi joase CCR4K (Modelul criostatului - CCS-850-5 (4.5K – 300 K, Janis Research Co.)), controler de temperatură WTC102. În calitate de sursă de raze gama a fost folosită sursa  $^{57}\text{Co}$  (0.74 GBq) într-o matrice de rodii. Fitarea datelor experimentale a fost efectuată cu utilizarea programei WMOSSWindows98. Valorile deplasării izomerice ( $\delta$ ) sunt date față de  $\alpha$ -Fe metalic la temperatura camerei (RT).

## REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚIA LOR

Antimonidul de galiu dopat cu izotopul Fe<sup>57</sup>, studiat în această lucrare s-a obținut printr-un proces tehnologic, derulat în următoarele etape: sinteza antimonidului de galiu dopat cu Fe-57 („1.00”, „3.00” % atomare); omogenizarea produsului obținut; creșterea monocristalelor prin metoda de topire zonală.

Observăm, că la toate trei temperaturi, la care s-a studiat proba, SM prezintă o superpoziție a subspectrelor în formă de două sextete și un dublet, deci în probă există trei poziții ale ionilor de fier în matricea semiconductorului. Sextetele corespund scindării nivelurilor energetice ale nucleului în câmp magnetic de diferite intensități, iar dubletul - caracterizează o scindare ale acestor nivele energetice numai în câmp electric.

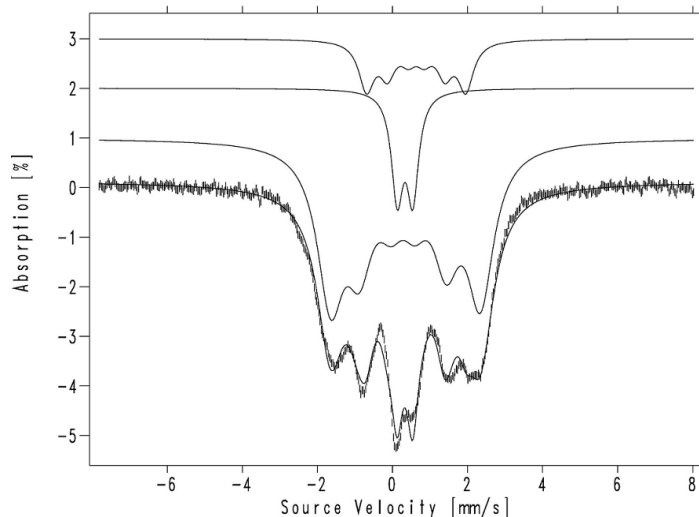


Fig. 2. Spectrul Mössbauer pentru GaSb<Fe> (3.00 % at.) la temperatura 293 K.

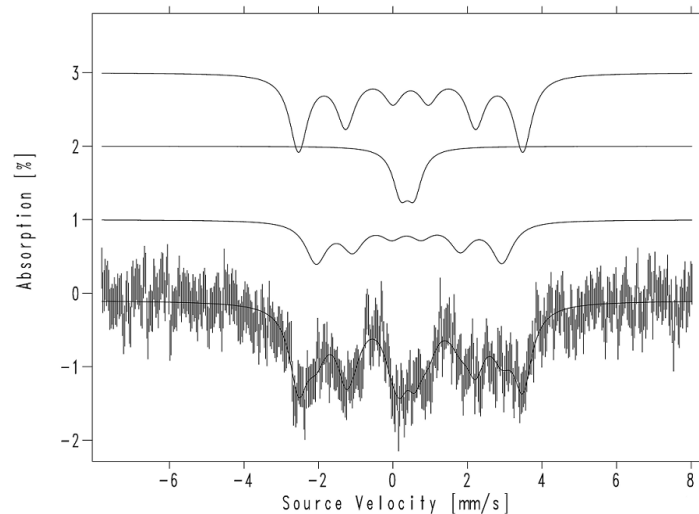


Fig. 3. Spectrul Mössbauer pentru GaSb<Fe> (3.00 % at.) la temperatura 80 K.

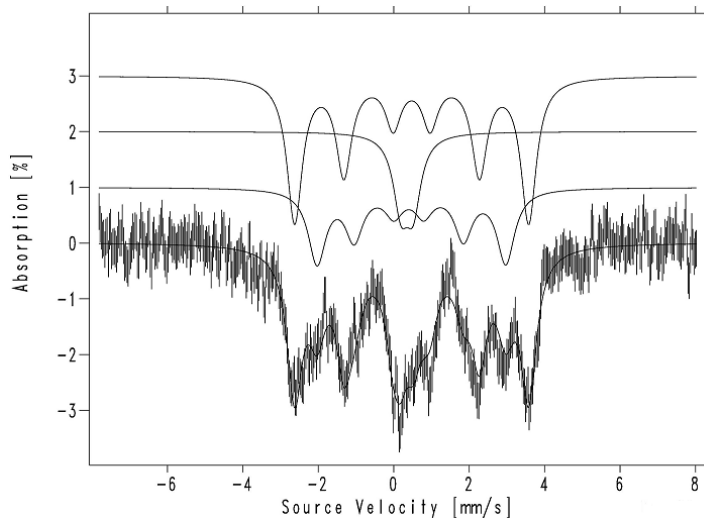


Fig. 4. Spectrul Mössbauer pentru GaSb<Fe> (3.00 % at.) la temperatura 6 K.

Parametrii spectrelor Mössbauer ale probei GaSbFe<sub>0.03</sub> la diferite temperaturi.

T, K	Forma spectrului	mm/s			H <sub>int</sub> , kOe	S <sub>rel</sub>
		(DI) δ <sub>Fe</sub>	(DC) dE <sub>Q</sub>	Γ		
300	Sextet (1)	0.384	-0.070	0.797	140.646	0.621
80	Sextet (1)	0.500	-0.014	0.686	204.800	0.511
6	Sextet (1)	0.514	-0.004	0.531	212.397	0.552
300	Dublet (2)	0.360	0.474	0.534	0.000	0.159
80	Dublet (2)	0.390	0.367	0.574	0.0	0.107
6	Dublet (2)	0.396	0.395	0.554	0.000	0.138
300	Sextet (3)	0.376	-0.039	0.759	111.115	0.300
80	Sextet (3)	0.428	-0.098	0.541	167.676	0.200
6	Sextet (3)	0.516	-0.148	0.542	171.460	0.325

Fitarea cea mai reușită (cu cea mai mică valoare a sumei pătratelor minime) a fost obținută la aproximarea fiecărui spectru sumar (300, 80, 6 K) în două sextete și un dublet. Parametrii acestor subspectre sunt prezentați în tabelul 1.

DI – deplasarea izomerică, DC – desplicarea quadropolară, Γ – lărgimea liniei la ½ din amplitudă, H<sub>int</sub> – intensitatea câmpului magnetic intern pe nucleul Fe-57, S<sub>rel</sub> – suprafața relativă a subspectrului.

Valorile deplasării izomerice (DI) ale tuturor subspectrelor Mössbauer sunt situate în limitele 0.360-0.516 mm/s indicând prezența ionilor de fier cu gradul de oxidare +3 [4,5]. Mărirea valorilor (DI) cu micșorarea temperaturii se datorează efectului Doppler de gradul doi [6]. Cu mărirea temperaturii are loc micșorarea intensității câmpului magnetic intern în jurul nucleelor ionilor de fier în pozițiile I și III ce indică mărirea vitezei de reorientare a direcției câmpului magnetic față de axa evidențiată – deci are loc mărirea vitezei de relaxare. Desplicarea de quadropol (DC) ale subspectrelor magnetice este infimă pentru sextetul 1 și este mică pentru sextetul 3 ceea ce ne sugerează o repartizare simetrică a norilor de electroni în jurul nucleelor de fier în pozițiile respective. Pentru subspectrul 2 valoarea DC este 0.381 ± 0.020 mm/s și se află în limitele valorilor DC pentru ionii Fe(3+). Nu se observă modificări evidente cu schimbarea temperaturii. Lărgimile liniilor subspectrelor Mössbauer pentru toate trei poziții ale ionilor de fier sunt relativ mari față de linia sursei (Γ, 0.25 mm/s). Se poate presupune ca în proba studiată, în fiecare poziție a ionilor de fier, există locuri ne echivalente ca rezultat al diferitor defecte în matricea semiconductorului. Nu se poate de

exclus și impactul vibrației instalației în timpul măsurătorilor.

#### CONCLUZIE

Sa constatat că în compusul GaSb dopat cu <sup>57</sup>Fe spectrele gama rezonanță nucleară depinde de tipul conductibilității și concentrația purtătorilor de sarcină, care se explică prin procesele de ionizare a centrelor de impuritate a ferului în probele de tip-n. Măsurările dependenței de temperatură a scindării quadropol a spectrelor de rezonanță gama Mössbauer permite să determinăm caracterul activității electrice a atomilor de impuritate Mössbauer și nivelurile lor energetice. Fierul în antimonidul de galiu are configurația 3d<sup>5</sup>, cu grad de oxidare +3, formează structură tetraedrică complexând legăturile lor.

#### REFERINȚE

- [1] A.G. Milnes and A.Y. Polyakov, Solid-State Electron. 36, 803 (1993).
- [2] Dutta, P. S.; Bhat, H. L.; Kumar, Vikram. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. Journal of Applied Physics. May 1997. Volume: 81, Issue:9, pages: 5821 – 5870.
- [3] Нистирюк И. В., Серегин П. П. Применение эмиссионной мессбауэровской спектроскопии в физике полупроводников. Кишинев, 1982. 123 с.
- [4] Гольдманский В.И., Гербер Р. „Химические применения Мессбауэровской спектроскопии”. Изд-во Мир, Москва 1970.
- [5] C.Turtă. „Introducere în spectroscopia de rezonanță gama (Spectroscopia Mossbauer)” CE USM, Chişinău 2003.
- [6] Pound R.V., Rebka G.A. Phys.Rev. Letters, 3,439 (1959)