

Określenie koncentracji chromu w GaAs metodą EPR

1. WSTĘP

Atomy chromu są jedną z niewielu domieszek z grupy żelaza, celowo wprowadzanych do związków $A_{III}B_V$. Domieszkowanie atomami Cr jest najtańszą i dość pewną metodą [1] powtarzalnego otrzymywania za pomocą techniki LEC pół-izolujących kryształów. Kryształy GaAs, GaP, InP określane jako niedomieszkowane są zwykle typu n i zawierają elektrycznie aktywne płytkie domieszki takie jak: C, Si, S.

Celowe domieszkowanie atomami chromu ma na celu kompensację niepożądanych domieszek. Izolowany defekt Cr_{Ga} ma własności amfoteryczne, t.zn. że w materiale typu n neutralny atom Cr wychwytuje elektrony /zachowuje się jako akceptor/, natomiast w materiale typu p wychwytuje dziury /zachowuje się jako donor/. Izolowany atom Cr_{Ga} może znaleźć się w czterech następujących stanach ładunkowych: $Cr^{4+} /A^+, 3d^2/$, $Cr^{3+} /A^0, 3d^3/$, $Cr^{2+} /A^-, 3d^4/$ $Cr^+ /A^{2-}, 3d^5/$.

Metodą Elektronowego Paramagnetycznego Rezonansu możemy rozróżnić linie odpowiadające jonom chromu o różnych wartościowościach, a tym samym znaleźć ich koncentrację w badanych kryształach GaAs.

2. WIDMO EPR

Pomiary EPR w GaAs:Cr przeprowadzano na spektrometrze EPR pasmo X /prod. Politechniki Wrocławskiej/ wyposażonym w przepływowy układ helowy /firmy Oxford Ins./

Intensywność otrzymywanego widma porównywano z wzorcem $Al_2O_3:Cr^{3+}$ umieszczonym wewnątrz rezonatora pomiarowego poza układem chłodzącym.

2.1. GaAs:Cr²⁺ 3d⁴ S=2

Widmo obserwowane poniżej 20 K 4 ma symetrię tetragonalną i może być opisane następującym hamiltonianem:

$$\mathcal{H} = g_{||} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (S_x H_x + S_y H_y) + D S_z^2 + 1/6a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \quad /1/$$

ze stałymi: $g_{11} = 1,974/3/$, $g_{12} = 1,997/2/$, $D = -1,860/16/ \text{ cm}^{-1}$,
 $a = 0,031/13/ \text{ cm}^{-1}$.

Ze względu na małą wartość a ostatni wyraz hamiltonianu /1/ możemy pominąć.

Rozwiązaniem są wartości własne macierzy zespolonej o wymiarach 5×5 . Rutynowo macierz zespoloną rozwiązuje się przez sprowadzenie jej do macierzy rzeczywistej o wymiarach $2n \times 2n$, w naszym przypadku będzie to macierz 10×10 .

W celu osiągnięcia żądanej dokładności obliczeń macierz tego rzędu wymaga maszyny cyfrowej /EMC/, która dysponuje co najmniej 14 miejscami znaczącymi /ODRA 1305, CYBER/ pojedynczej precyzji. Jak wiadomo w podwójnej precyzji obliczenia wydłużają się kilkunastokrotnie. Osie kompleksów tetragonalnych leżą odpowiednio wzdłuż kierunków $[001]$, $[100]$, $[010]$, wartości H_x , H_y , H_z dla wymienionych kompleksów są następujące:

1. $[001]$	2. $[100]$	3. $[010]$
$H_x = -1/\sqrt{2} H \sin\theta$	$H_x = -H \cos\theta$	$H_x = -H \cos\theta$
$H_y = -1/\sqrt{2} H \sin\theta$	$H_y = -1/\sqrt{2} H \sin\theta$	$H_y = 1/\sqrt{2} H \sin\theta$
$H_z = H \cos\theta$	$H_z = -1/\sqrt{2} H \sin\theta$	$H_z = -1/\sqrt{2} H \sin\theta$

W przypadku szczególnym zespolona macierz 5×5 upraszcza się, ma to miejsce dla kompleksu 1. przy $\theta = 90^\circ$ i dla 2. przy $\theta = 0^\circ$.

Kąt θ mierzony jest od kierunku $[001]$.

W tej sytuacji równanie sekularne sprowadza się do równania algebraicznego drugiego i trzeciego stopnia.

$$e^2 - e(A+B) + A B - a = 0$$

$$e^3 - e^2(A+B) + e(A B - (a+2b)) + 2A b = 0$$

gdzie: $A = 4D = -223,04 \text{ GHz}$, $B = D = -55,76 \text{ GHz}$

$$a = \gamma g H = 7,7913557 \text{ H}$$

$$b = 3/2 g H = 11,687034 \text{ H}$$

$$\gamma = \beta/h = 1,3996649$$

Dla płaszczyzny (001) i (110) $H_{rez} = f/\theta$ obliczone na EMC SM-4 dla trzech kompleksów pokazują rys. 1, 2 - linia ciągła, kółkami zaznaczono wyniki eksperymentalne. W dolnej części wykresu naszkicowano poziomy energetyczne w funkcji pola magnetycznego.

Uwzględniając prawdopodobieństwa przejść związane z wektorami własnymi rozpatrywanej macierzy, przejścia dozwolone wystąpią wewnątrz dubletu $|_{+1}\rangle$, natomiast przejścia między dubletami przy stosowanym kwancie energii proporcjonalnym do $9,08 \text{ GHz}$, oraz przy polu magnetycznym do 10 kG nie wystąpią.

2.2. GaAs:Cr³⁺ 3d³ S = 3/2

Widmo obserwuje się poniżej 5 K, ma symetrię rombowa. Atom chromu podstawia Ga i wskutek działania efektu Jahn-Tellera jest przesunięty wzdłuż osi [100]. Można opisać je hamiltonianem spinowym [3]

$$H = \bar{g} \beta H \bar{S} + D(S_z^2 - 1/3 S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad /3/$$

ze stałymi: $g_x = 1,998$ $x_{II} [110]$
 $g_y = 1,958$ $y_{II} [001]$
 $g_z = 2,0023$ $z_{II} [110]$
 $E/D = 0,266$ $2Q = 2(D^2 + 3E^2)^{1/2} = 7,2 \text{ cm}^{-1}$

Ze względu na duże rozszczepienie początkowe dubletów $\pm 1/2$ $\pm 3/2$ hamiltonian /3/ można zastąpić dla poszczególnych dubletów hamiltonianem ze spinem efektywnym $S' = 1/2$.

$$H = \bar{g}' \beta H \bar{S}' \quad /4/$$

$$g'^2 = g_x'^2 l^2 + g_y'^2 m^2 + g_z'^2 n^2 \quad /5/$$

$$g_x' = g_x (1 + (D - 3E)/Q)$$

$$g_y' = g_y (1 + (D + 3E)/Q)$$

$$g_z' = g_z (2D/Q - 1) \quad /6/$$

Wyrażenie /6/ dotyczą wyższego dubletu A^1 , dla dolnego dubletu A^u należy zmienić znak w D i E oraz przyjąć bezwzględne wartości g_x' , g_y' , g_z' .

$$A^1 \quad \begin{aligned} g_x' &= 1,1834645 & g_x &= 2,36456 \\ g_y' &= 2,6330157 & g_y &= 5,15545 \\ g_z' &= 0,8164800 & g_z &= 1,63484 \end{aligned}$$

$$A^u \quad \begin{aligned} g_x' &= 0,8165360 & g_x &= 1,63144 \\ g_y' &= 0,6330600 & g_y &= 1,23945 \\ g_z' &= 2,8164800 & g_z &= 5,63944 \end{aligned}$$

Ponieważ mamy do czynienia z symetrią rombowa wystąpi 6 kompleksów, dla których cosinusy kierunkowe mają następującą postać:

$$A_{1,2} \quad \begin{aligned} l^2 &= (\pm 1/2 \sin\theta(\cos\varphi \pm \sin\varphi) + 1/\sqrt{2} \cos\theta)^2 \\ m^2 &= 1/2 \sin^2\theta(\cos\varphi \mp \sin\varphi)^2 \\ n^2 &= (\pm 1/2 \sin\theta(\cos\varphi \pm \sin\varphi) + 1/\sqrt{2} \cos\theta)^2 \end{aligned}$$

$$A_{3,4} \quad \begin{aligned} l^2 &= (\pm 1/2 \sin\theta(\cos\varphi \pm \sin\varphi) + 1/\sqrt{2} \cos\theta)^2 \\ m^2 &= 1/2 \sin^2\theta(\cos\varphi \mp \sin\varphi)^2 \\ n^2 &= (\pm 1/2 \sin\theta(\cos\varphi \pm \sin\varphi) + 1/\sqrt{2} \cos\theta)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll}
 A_5 & \begin{array}{l} l^2 = \sin^2\theta \cos^2\varphi \\ m^2 = \cos^2\theta \\ n^2 = \sin^2\theta \sin^2\varphi \end{array} \\
 A_6 & \begin{array}{l} l^2 = \sin^2\theta \sin^2\varphi \\ m^2 = \cos^2\theta \\ n^2 = \sin^2\theta \cos^2\varphi \end{array}
 \end{array} \quad /7/$$

W płaszczyźnie (1 $\bar{1}$ 0) $\varphi = 90^\circ$, θ /8/

$$\begin{array}{ll}
 C_4 & \theta = 0^\circ \\
 A_{1,2,3,4} & g^2 = 1/2(g_x^2 + g_z^2) \\
 A_5 & g = g_y \\
 A_6 & g = g_y \\
 C_2 & \theta = 90^\circ \\
 C_2 & g^2 = 1/4(g_x^2 + g_z^2) + 1/2 g_y^2 \\
 & g = g_z \\
 & g = g_x
 \end{array}$$

W płaszczyźnie (100) φ , $\theta = 90^\circ$ /9/

$$\begin{array}{ll}
 C_4 & \varphi = 45^\circ \\
 A_{1,3} & g^2 = 1/2(g_x^2 + g_z^2) \\
 A_{2,4} & g = g_y \\
 A_5 & g^2 = 1/2(g_x^2 + g_z^2) \\
 A_6 & g^2 = 1/2(g_x^2 + g_z^2) \\
 C_2 & \varphi = 0^\circ \\
 C_2 & g^2 = 1/4(g_x^2 + g_z^2) + 1/2 g_y^2 \\
 & g^2 = 1/4(g_x^2 + g_x^2) + 1/2 g_y^2 \\
 & g = g_x \\
 & g = g_z
 \end{array}$$

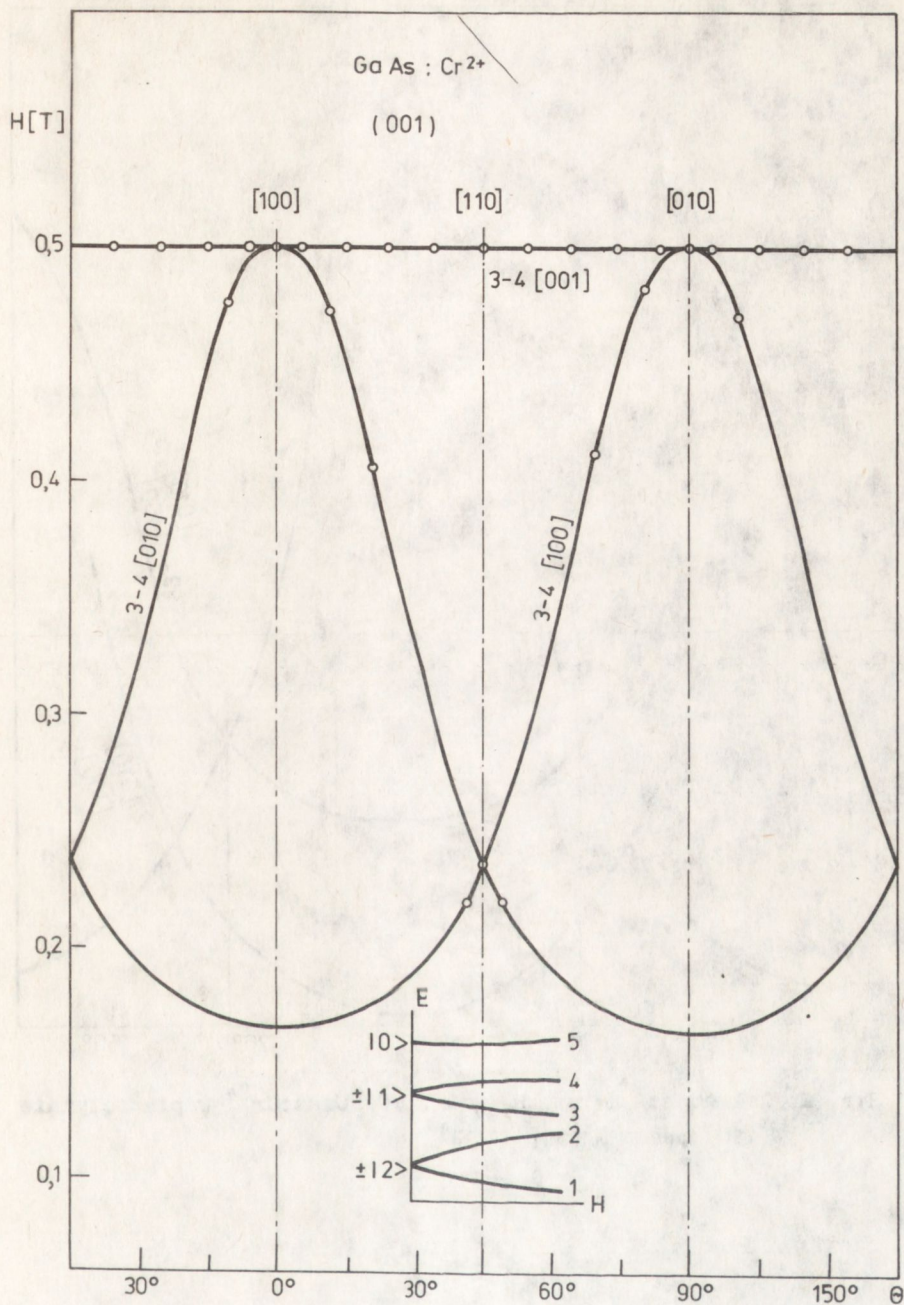
/We wzorach /8/ i /9/ przy symbolach g, dla przejrzystości wzorów nie umieszczono znaczka prim/.

Zależności $H_{rez} = g/\theta/$ dla płaszczyzn (100) i (1 $\bar{1}$ 0) pokazują rys. 3, 4, linią ciągłą zaznaczono przebiegi teoretyczne, natomiast kółka oznaczają punkty eksperymentalne. Brak punktów dla dubletu A^u wynika z małego prawdopodobieństwa dla przejść w ramach tego dubletu $\pm 3/2/$.

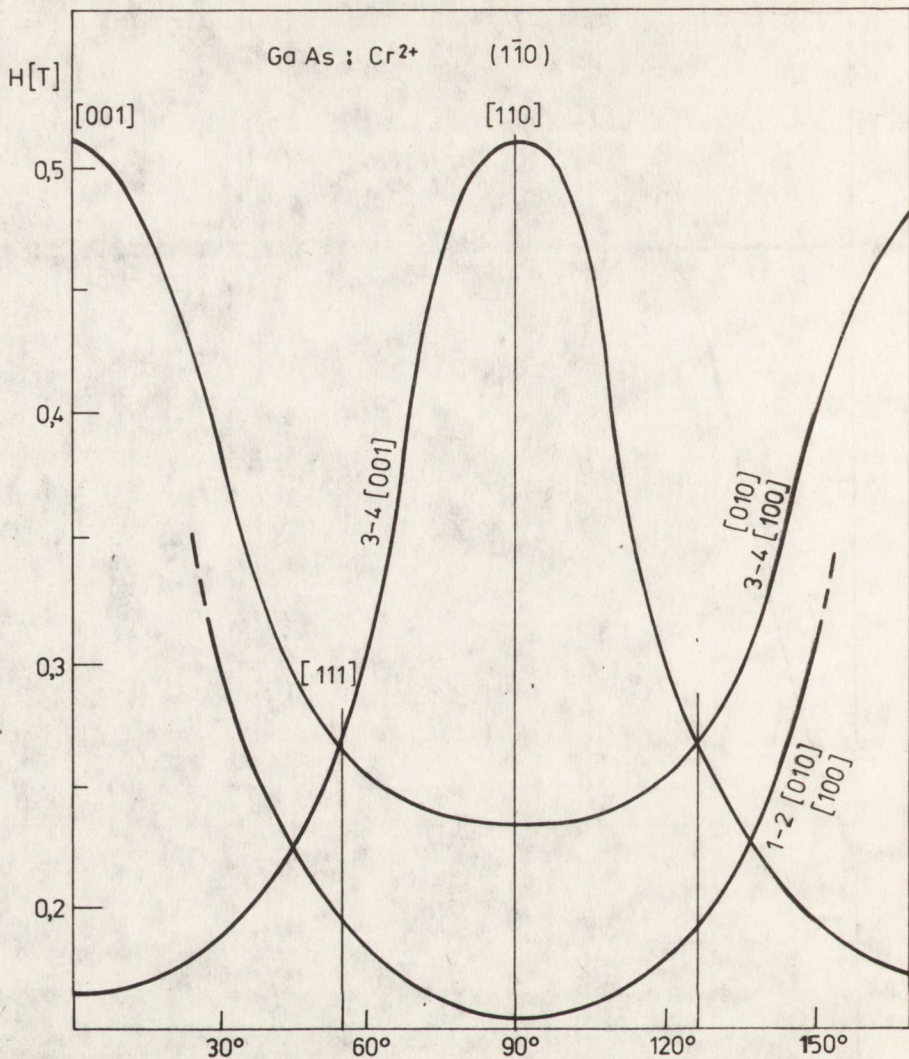
Rys. 5 pokazuje widmo EPR zdjęte w 4 K pasmo X, dla kierunków [001] oraz [110] uwzględniające linie chromu dwu- i trójwartościowego. Linią przerywaną oznaczono na rysunku linie, których intensywność była o wiele mniejsza od oczekiwanej. Różnice te wynikają z różnic w obsadzeniu poziomów energetycznych przez elektrony, w zależności od temperatury, w której przeprowadzone są badania.

Rys. 6 pokazuje widma chromu Cr^{2+} , Cr^{3+} zdjęte w zakresie temperatur 4 do 15 K. Linie chromu trójwartościowego zaznaczone są strzałkami, linia w wysokich polach pochodzi od chromu dwuwartościowego, pozostałe cztery linie odpowiedzialne są za defekt typu "antisite" As_{Ga} otrzymany przez naświetlanie neutronami [6].

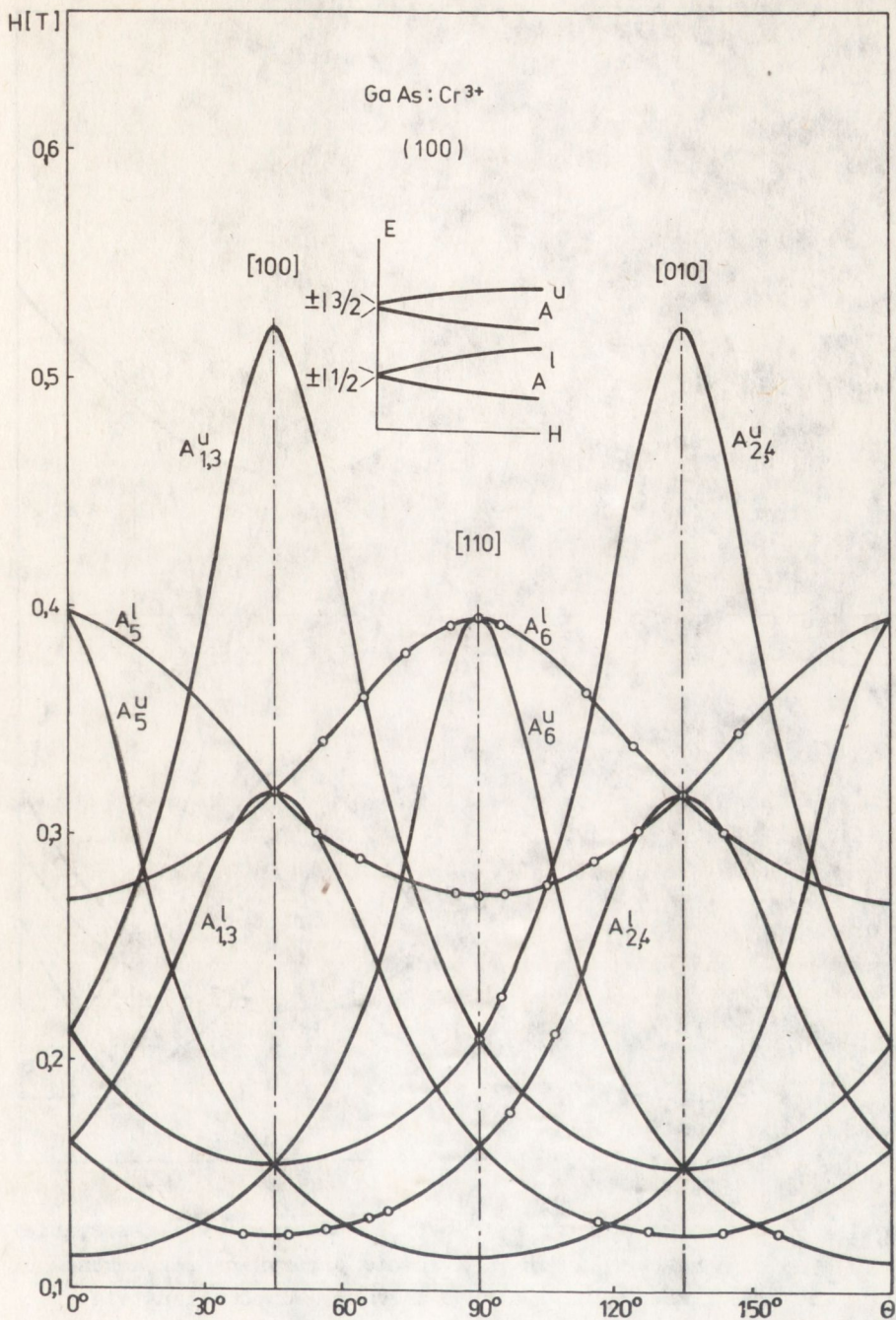
Jak widać z rysunku, dwie linie pochodzące od Cr^{3+} i odpowiedzialne za kompleksy A_5^1 i A_6^1 /patrz rys. 3/ w okolicach 10 K całkowicie znikają. Natomiast linia Cr^{2+} odpowiedzialna za kompleksy 3 i 4 /patrz rys. 1/ zmniejsza swoją intensywność dopiero przy 15 K.



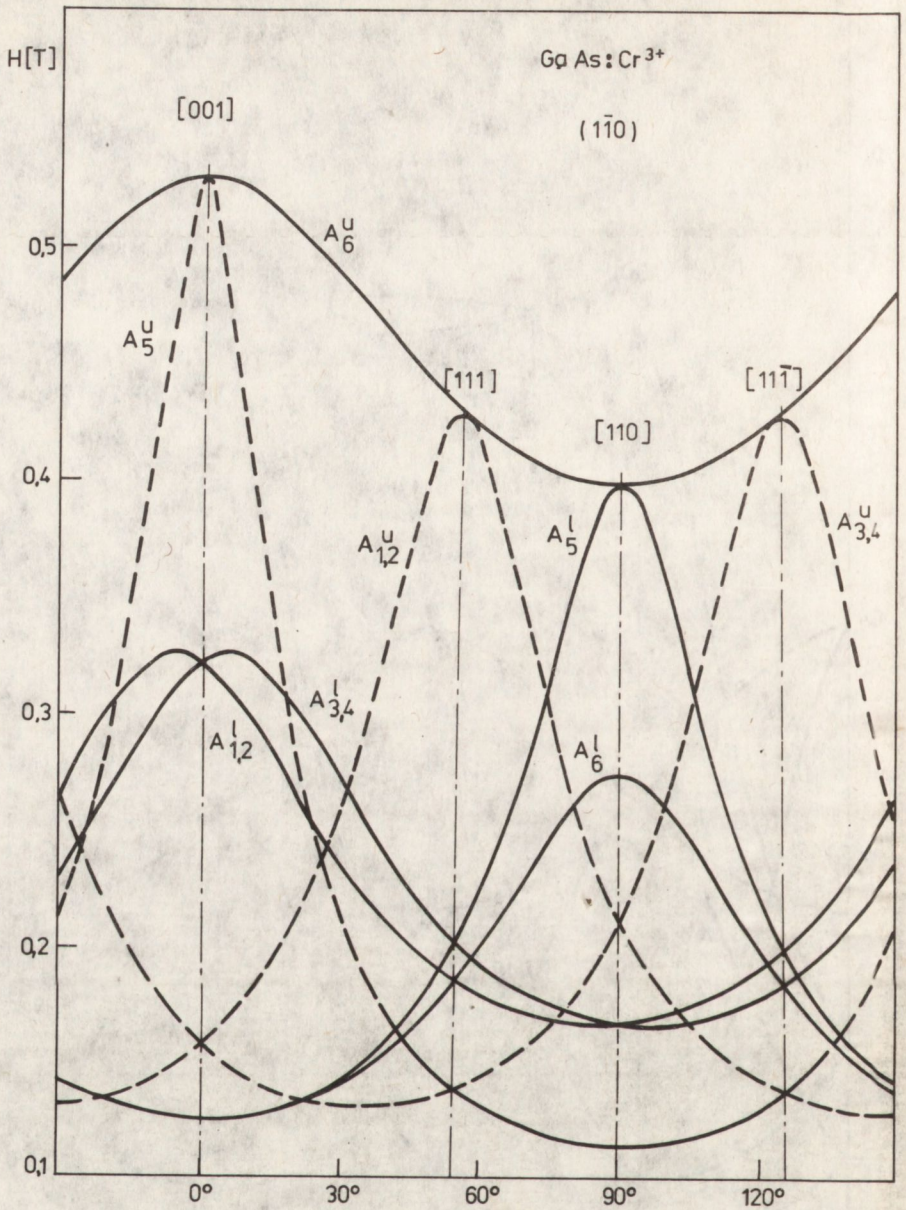
Rys. 1. Zależności kątowe $H_{rez} = f(\theta)$ GaAs:Cr²⁺ w płaszczyźnie (001) pasmo X temp. 4 K. Kółkami zaznaczono punkty eksperymentalne. Ze względu na prawdopodobieństwa przejść obserwowane są przejścia w ramach dubletu ± 1



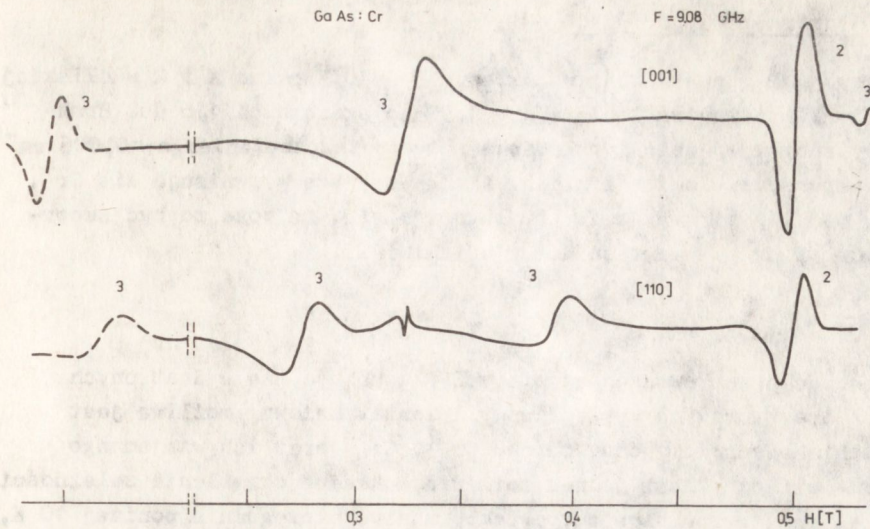
Rys. 2. Zależności kątowe $H_{rez} = f / \phi$ / GaAs:Cr²⁺ w płaszczyźnie (110) pasmo X temp. 4 K



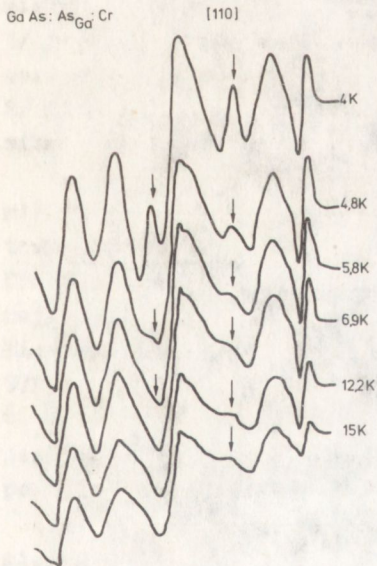
Rys. 3. Zależności kątowe $H_{\text{rez}} = f(\theta)$ GaAs:Cr³⁺ w płaszczyźnie (100) pasmo X temp. 4 K. Kółkami zaznaczono punkty eksperymentalne. Dublet A^U /±3/2/ nie jest obserwowany ze względu na małe prawdopodobieństwo przejść



Rys. 4. Zależności kątowe $H_{\text{rez}} = f(\varphi)$ GaAs:Cr³⁺ w płaszczyźnie (110) pasmo X temp. 4 K. Linia przerywaną zaznaczono przejścia energetyczne o małym prawdopodobieństwie



Rys. 5. Widmo EPR GaAs:Cr²⁺, Cr³⁺ dla kierunku pola magnetycznego równoległego do osi krystalograficznych 001, 110. 2 - Cr²⁺, 3 - Cr³⁺. Pasmo X, temp. 5 K. Linia przerywaną zaznaczono przejścia nie obserwowane



Rys. 6. Zależności temperaturowe dla widm EPR GaAs:Cr²⁺, Cr³⁺ pasmo X, strzałkami oznaczono przejścia Cr³⁺ kompleksów A₅¹, A₆¹, linia w wysokich polach - Cr²⁺, pozostałe cztery linie odnoszą się do defektu "antisite" As_{Ga} - struktura nadsubtelna

2.3. $\text{Cr}^+ 3d^5 S = 5/2, \text{Cr}^{4+} 3d^2$

W pracy [1,2] obserwowano w zakresie 5 - 30 K pasmo X i Q w bliskiej podczerwieni izotropową linię z $g = 1,993$ o szerokości 116 Gs. Brak struktury subtelnej autorzy tłumaczył małym rozszczepieniem $a \ll 0,006 \text{ cm}^{-1}$ przy stosunkowo szerokich liniach. Linię powyższą przypisuje się Cr^+ , jednak w późniejszych pracach [5] sugeruje się, że może to być superpozycja Cr^+ i Cr^{4+} z wartościami g bliskimi 2.

3. WNIOSKI

Dotychczas przeprowadzone pomiary EPR pokazują, że w dostępnych warunkach aparaturowych /przepływowy kriostat helowy/ możliwe jest stwierdzenie obecności jonów chromu Cr^{2+} , Cr^{3+} oraz ich wzajemnego stosunku. Konieczne jest jednak możliwie dokładne określenie zależności natężenia linii rezonansowych od temperatury, szczególnie poniżej 10 K, ze względu na silne zmiany intensywności linii rezonansowych związanych z jonom Cr^{3+} .

LITERATURA

1. Kaufman U., Schneider J.: Solid State Comm. 20, 143 /1976/
2. Stauss G.B., Krebs J.: Inst. Phys. Conf. ser. No 33a, 84 /1977/
3. Krebs J., Stauss G.H.: Phys. Rev. B15, 17 /1977/
4. Krebs J., Stauss G.H.: Phys. Rev. B16, 97 /1977/
5. Goswami N.K., Newman R.C.: Solid State Comm, 36, 897 /1980/
6. Kamińska M., Palczewska M., Wosik J.: Conf. Def. in Cryst. Szczyrk 85

/Tekst dostarczone 1986.01.20/