

## Подвижность дефектов в GaAs при насыщении ЯМР переменным электрическим полем

© А.Л. Столыпко, В.В. Герр

Сыктывкарский государственный университет,  
167000 Сыктывкар, Россия

(Поступила в Редакцию 31 мая 1996 г.)

Методом насыщения ЯМР переменным электрическим полем проведено экспериментальное наблюдение стимулированной трансляционной диффузии индия в высокоомном GaAs. Двумя независимыми способами измерен коэффициент диффузии индия. Сравнение результатов данных изменений дает наилучшее совпадение в предположении междуузельного механизма диффузии.

1. В работе [1] методом акустического насыщения ЯМР наблюдалось увеличение коэффициента диффузии примесей при возбуждении в кристаллах (NaCl, CsI) ультразвуковых колебаний мощностью порядка  $1 \text{ W/cm}^2$ . Традиционные для акустических экспериментов трудности в определении конфигурации и интенсивности акустического поля оставляют некоторую неопределенность в количественной интерпретации результатов [2]. В этом смысле более предпочтителен метод насыщения ЯМР переменным электрическим полем, поскольку конфигурация и амплитуда электрического поля легко контролируются; кроме того, не возникает проблемы акустического контакта.

2. Наблюдение насыщения ЯМР переменным электрическим полем возможно для кристаллов с нецентросимметричным положением зондируемых ядер в кристаллической решетке [3]. В данной работе использовался кристалл высокоомного арсенида галлия (легированного комплексом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с относительной концентрацией  $n = 5 \cdot 10^{-5}$  и содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с  $n = 1 \cdot 10^{-4}$ ), в котором три изотопа ( $\text{Ga}^{69}$ ,  $\text{Ga}^{71}$ ,  $\text{As}^{75}$ ) имеют нецентросимметричное окружение. На противоположные плоскости образца (размером  $1.8 \times 8 \times 20 \text{ mm}$ ) путем вакуумного термического напыления наносились пленки индия толщиной  $\sim 1500 \text{ \AA}$ .

3. Наблюдалось изменение амплитуды сигнала ядерной индукции на ядрах  $\text{Ga}^{69}$  при воздействии переменным электрическим полем, создаваемым электрическим напряжением двойной ларморовской частоты ( $\sim 7 \text{ MHz}$ ), приложенным к индиевым электродам. Ориентация образца в постоянном магнитном поле соответствовала минимальной величине фактора насыщения  $Z = A/A_0$ , где  $A$  и  $A_0$  — амплитуды сигнала ЯМР при воздействии и без воздействия переменного электрического поля. При фиксированных значениях температуры измерялись частотные зависимости фактора электрического насыщения, откуда из соотношения [2]

$$Z = A/A_0 = (1 + WT_1)^{-1} \quad (1)$$

определялись вероятности  $W$  индуцированных переменным электрическим полем квадрупольных пере-

ходов в центре линии электрического ядерного резонанса (ЭЯР). Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  измеряется в тех же температурных точках, что и  $Z$ , в отсутствие насыщения.

4. В течение времени экспозиции  $t$  образец находился под действием переменного электрического поля с частотой  $\sim 7 \text{ MHz}$  при эффективном напряжении на индиевых электродах  $U = 20 \text{ V}$ . Вероятность квадрупольных переходов  $W$  в ходе эксперимента измерялась при  $U = 12 \text{ V}$  (в этом случае в течение всего времени экспозиции выполняется условие  $Z < 0.5$ , что позволяет пренебречь влиянием спинового диполь-дипольного резервуара при определении  $W$  [4]). Как видно из рис. 1, в течение первых  $\sim 120 \text{ h}$  экспозиции наблюдается рост вероятности  $W$ , означающий усиление ядерной квадрупольной спин-решеточной связи в кристалле. Такое усиление может быть вызвано диффузией индия в объем образца, поскольку ядерный квадрупольный момент индия в 4–5 раз больше, чем у галлия (контрольный эксперимент, проведенный в идентичных условиях, с применением накладных медных электродов вместо напыленных индиевых, показал практически полное отсутствие зависимости  $W$  от времени экспозиции).

5. Наличие диффузии ионов индия в объем образца подтверждается методом рентгеноструктурного анализа, о чем свидетельствует сравнение кривых дифракционного отражения (КДО) кристалла до и после экспозиции длительностью в  $1 \text{ h}$  ( $U = 20 \text{ V}$ ) (рис. 2). Левое крыло КДО после экспозиции приподнимается, что характерно для положительной деформации приповерхностного слоя кристалла, которая может быть связана как с диффузной компонентой рассеяния (In занимает междуузельные положения), так и с возникновением слоя с измененным параметром решетки (образование твердого раствора замещения  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ). Кривая 1 на рис. 2 получена до напыления индия на образец. После экспозиции и перед измерением кривой 2 слой индия стравливался с поверхности образца водным раствором соляной кислоты.

6. После экспозиции  $\sim 120 \text{ h}$  рост вероятности  $W$  прекращается, что в данном случае связано с

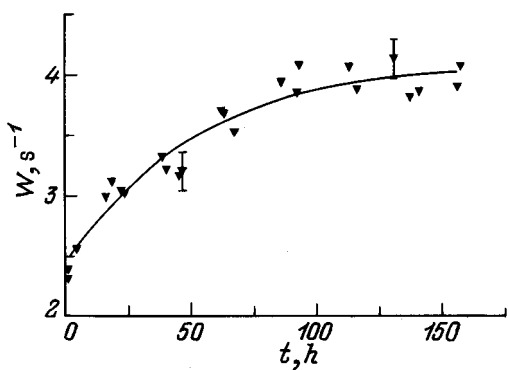


Рис. 1. Зависимость вероятности квадрупольных переходов в GaAs:In от времени экспозиции электрического поля ( $T = 305 \text{ K}$ ,  $U = 12 \text{ V}$ ).

практически полной диффузией индиевых электродов в образец (как показал визуальный контроль с помощью оптического микроскопа, пленка приобрела островковый вид при общей площади островков  $\sim 20\text{--}25\%$  от площади электродов до экспозиции).

Возможен другой вариант интерпретации: при повышении концентрации примесей в ходе диффузного легирования их суммарная сфера влияния достигает полного объема кристалла, что приводит к прекращению роста эффективности спин-решеточной связи. Одновременно это должно было бы привести к отсутствию амплитудной и температурной зависимостей  $W$  [1]. Измерения, проведенные после 180 h экспозиции, напротив, дают сильные амплитудную (рис. 3) и температурную (рис. 4) зависимости  $W$ .

Поскольку  $\sim 75\%$  общей площади индиевых электродов толщиной  $\sim 1500 \text{ \AA}$  продиффундировало в объем кристалла на глубину  $d \approx 0.09 \text{ cm}$  за время  $t \approx 120 \text{ h}$ , легко оценить увеличение общей концентрации примесей  $n_{\text{In}} \sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ . Коэффициент диффузии индия  $D$  при комнатной температуре опре-

делялся из решения уравнения для нестационарной диффузии в кристалле конечных размеров [5]. Полученная величина  $D \cong 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  на два-три порядка превышает коэффициент спиновой диффузии [6]; следовательно, как и для щелочно-галлоидных кристаллов в [1], в данном случае преобладающий вклад в спин-решеточное взаимодействие при комнатной температуре должен вносить примесный механизм спин-решеточной связи с учетом трансляционной диффузии примесей. Столь быстрая диффузия под воздействием переменного электрического поля предположительно связана со стимуляцией трансляционных перескоков примеси по междоузельным пустотам регулярной решетки (одновременно вероятны перескоки ионов In из междоузлий в узлы в качестве ионов замещения Ga). Движение и перераспределение дефектов структуры под воздействием слабых ультразвуковых колебаний наблюдались ранее в GaAs [7] и других высокоомных полупроводниковых кристаллах [8,9].

7. После экспозиции в переменном электрическом поле  $\sim 180 \text{ h}$  (рис. 1) на образце GaAs:In при различных температурах в интервале  $100\text{--}300 \text{ K}$  были измерены частотные зависимости  $Z$ , из которых с помощью (1) получены температурные зависимости вероятности  $W$  и ширины линии электрического насыщения ЯМР  $\Delta\nu$  (рис. 4, 5). Температурно-зависимый вклад в вероятность квадрупольных переходов  $W_T$  пропорционален частоте термоактивированных перескоков примесей  $f$  [1]

$$W_T = Cf = Cf_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) = W_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $C$ ,  $f_0$  — константы,  $E_A$  — энергия активации диффузии примеси.

Используя полученное в разделе 6 значение  $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , соотношение Эйнштейна–Смолуховского для коэффициента диффузии

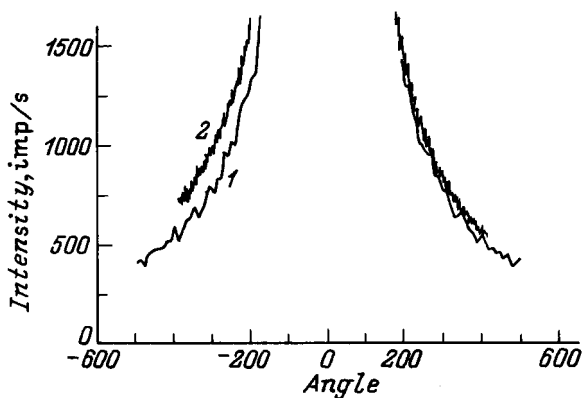


Рис. 2. КДО кристалла GaAs, снятые до (1) и после (2) диффузного легирования ионами индия. По оси абсцисс отложены значения угла в угловых секундах.

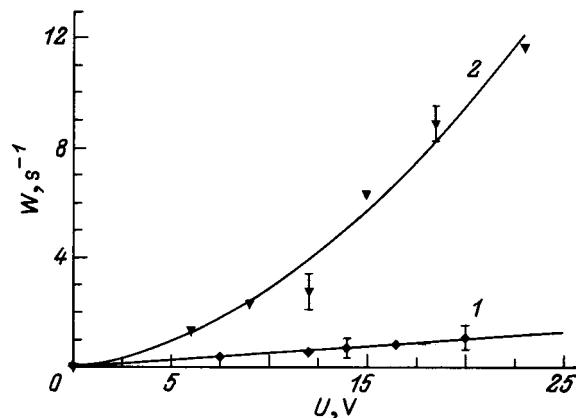


Рис. 3. Амплитудная зависимость вероятности квадрупольных переходов в GaAs:In при температурах 124 (1) и 302 K (2).

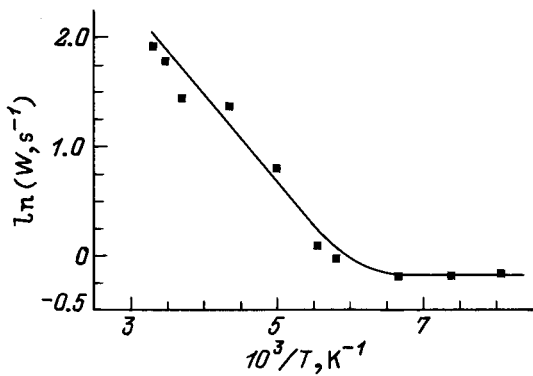


Рис. 4. Зависимость логарифма вероятности квадрупольных переходов  $W$  от обратной температуры при  $U = 16$  В.

$D = a^2 f / 6$  ( $a$  — расстояние между центрами соседних междоузлий) и известную величину концентрации примесей в образце  $n_{In} \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ , можно аналогично [1] оценить частоту флуктуаций внутрикристаллических полей  $f_f = kfn$  на зондируемых ядрах ( $k$  — отношение числа ядер в сфере влияния примеси к числу ядер в сфере влияния зондируемого ядра, в нашем случае, для точечной модели градиентных центров  $k = Q_{In}/Q_{Ga} \approx 4$ , где  $Q$  — квадрупольный момент соответствующего ядра). При комнатной температуре  $f_f \sim 5 \cdot 10^4$  Hz, что на порядок превышает ширину линии ЯМР в данном образце  $\Delta\nu_{NMR} = 5 \cdot 10^3$  Hz; следовательно, согласно теории Бломбергера–Паунда–Парселла [4], должен наблюдаться эффект сужения линии ЯМР и вместе с этим уменьшения  $\Delta\nu$ . Как следует из [4], для  $f_f \geq \Delta\nu_{NMR}$  и при учете уширения, связанного с неоднородными полями диффундирующих дефектов [1,10], имеем

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{01} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) + \Delta\nu_{02} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $\Delta\nu_{01}$ ,  $\Delta\nu_{02}$  — константы. Наблюдаемая зависимость  $\ln(\Delta\nu)$  от обратной температуры согласуется с

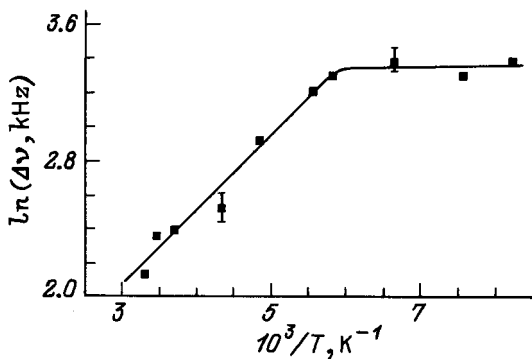


Рис. 5. Зависимость логарифма ширины линии электрического насыщения ЯМР от обратной температуры при  $U = 16$  В.

(3) в интервале температур 180–300 К при условии  $\Delta\nu_{01} \gg \Delta\nu_{02}$ , т. е. в данном случае, как и предполагалось из приведенных оценок, преобладает эффект сужения линии электрического насыщения. С понижением температуры происходит уменьшение частоты перескоков дефектов  $f$ , и при выполнении условия  $f_f \leq \Delta\nu_{NMR}$  (начиная с  $T_c \approx 180$  К) ширина линии  $\Delta\nu$  перестает изменяться. Очевидно, что использование (3) для нахождения  $E_A$  возможно только в случае полного пренебрежения вторым слагаемым, т. е. при условии  $f_f \gg \Delta\nu_{NMR}$ , что в наших экспериментах не выполняется.

Энергию активации  $E_A$  можно определить из (2) и рис. 1, 3, 4, учитывая, что при низких температурах вероятность квадрупольных переходов определяется температурно-независимым решеточным вкладом  $W_l(T < T_c W + W_l)$ , а при  $T > T_c W = W_T + W_l$ . Вклад в  $W_T$ , обусловленный движением ионов In, определяется из рис. 1 как разность начального и конечного значений  $W$ . Для кристалла GaAs:In при приложении электрического поля  $U = 16$  В ( $Z \leq 0.5$ ) получаем значение энергии активации  $E_A = (9 \pm 2) \cdot 10^{-2}$  eV, характерное для перескоков примесей по междоузельным позициям кристалла [5].

Из рис. 5 и условия  $\Delta\nu_{NMR} \approx f_f = fn_{In}k$  можно определить частоту перескоков примесей  $f$  при  $T = T_c$ . Откуда, зная энергию активации  $E_A$  и предполагая междоузельный механизм диффузии, из равенства (2) находим коэффициент диффузии индия при комнатной температуре:  $D = a^2 f / 6 \approx 1.8 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. Данное значение практически совпадает с величиной коэффициента диффузии, полученной в разделе 6 независимым методом (в предположении вакансионного и других механизмов диффузии совпадение хуже). Разумеется, используемые в расчетах модельные представления не могут претендовать на строгость совпадения значений  $D$ . Тем не менее сравнение порядков величин коэффициентов диффузии  $D$ , полученных разными методами, данные рентгеноструктурного анализа и электрического насыщения ЯМР показывают, что в данном эксперименте в присутствии переменного электрического поля наблюдается стимулированная трансляционная диффузия ионов индия в кристалле GaAs с предположительно междоузельным механизмом диффузии.

## Список литературы

- [1] А.Л. Столыпко. ФТТ **37**, 1, 55 (1995).
- [2] В.А. Голенищев-Кутузов, В.В. Самарцев, Н.К. Соловаров, Б.М. Хабибулин. Магнитная квантовая акустика. Наука, М. (1977). 200 с.
- [3] А.А. Кулешов, В.М. Микушев, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Шутилов. ФТТ **28**, 11, 3262 (1986).
- [4] М. Гольдман. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. Мир, М. (1972). 342 с.

- [5] Дж.П. Старк. Диффузия в твердых телах. Энергия, М. (1980). 240 с.
- [6] А.А. Кулешов, А.Л. Столыпко, Е.В. Чарная, В.А. Путилов. ДАН СССР **293**, 6, 1361 (1987).
- [7] I.A. Bujanova, S.S. Ostapenko, M.K. Sheinkman, M. Murrikov. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 2, 158 (1994).
- [8] Б.Н. Заверюхин, В.Д. Кревчик, Р.А. Муминов, А.Ш. Шамагдиев. ФТП **20**, 3, 525 (1986).
- [9] S.S. Ostapenko, L. Jastrzebski, J. Lagowski, B. Sopori. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 12, 1555 (1994).
- [10] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. Наука, М. (1973). 263 с.