

Сдвиг линии ЯМР галлия в кристалле GaAs в интервале температур 160–360 К

© W.-D. Hoffmann*, D. Michel*, И.Г. Сорина, Е.В. Чарная

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Россия

*Leipzig University,
D-04103 Leipzig, Germany

(Поступила в Редакцию 23 января 1998 г.)

В интервале температур 160–360 К проведено исследование сдвига линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изотопов ^{71}Ga в кристаллах GaAs. Обнаружено отсутствие температурной зависимости положения резонансной линии. Величина сдвига относительно изолированного ядра составила 440 и 420 ppm для трех исследуемых образцов. Обсуждается роль различных вкладов в сдвиг линии ЯМР.

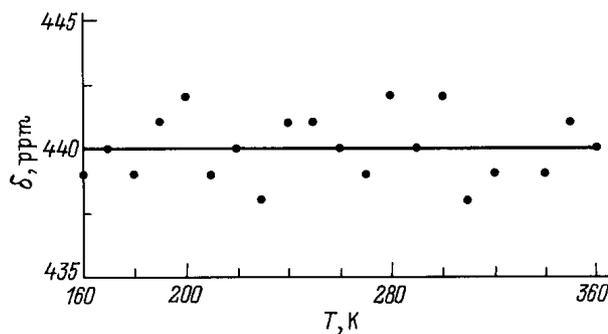
Кристаллы арсенида галлия GaAs являются одним из наиболее распространенных полупроводниковых соединений. Исследования их методом ЯМР проводились многократно. Несмотря на это, данные о температурной зависимости сдвига линии ЯМР на ядрах галлия в GaAs и его величине при комнатной температуре достаточно противоречивы [1–5]. В ряде последних работ, посвященных ЯМР-исследованиям объемного GaAs (например, в [6,7]), сдвиг резонансной линии не изучался. Величина сдвига в кристалле GaAs при комнатной температуре экспериментально определялась в [1,2,5]. В [3] сдвиг линии ЯМР исследовался при 4,2, 77 и 300 К, а в [4] изучались угловая зависимость сдвига линии ЯМР и различие сдвигов при 77 и 300 К. В [8] наблюдался ЯМР в квантово-размерных структурах GaAs/AlGaAs и получена информация о значении сдвига для сигнала от барьеров $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ при $T = 5.1$ К без использования оптической накачки. Полученные в [1–3,5,8] значения сдвигов сведены в таблице. Теоретический расчет химических сдвигов для соединений A_3B_5 с использованием одноэлектронного метода Попла выполнен в [9] для комнатной температуры. Как видно из таблицы, теоретический расчет дает правильный знак сдвига и величину, согласующуюся по порядку с экспериментальной. Для сравнения в таблице приведены также данные для химического сдвига в кристалле GaSb.

В [3] сообщается, что в интервале температур от 300 до 77 К сдвиг линии ЯМР для ядер ^{71}Ga слабо зависит от температуры, что согласуется со значениями, приведенными в таблице. При снижении температуры от 77 до 4,2 К наблюдаемый сдвиг заметно возрастал изменяясь приблизительно на величину 250 ppm. Однако в [4] измеренное увеличение сдвига в температурном интервале от 300 до 77 К составляет величину ~ 100 ppm. Таким образом, до настоящего времени не существовало единых представлений о температурной зависимости сдвига линии ЯМР на ядрах галлия в кристалле GaAs.

В настоящей работе проводились исследования сдвигов линии ЯМР для изотопов ^{71}Ga а трех номинально

чистых кристаллах GaAs в температурном интервале 160–360 К. Измерения проводились на импульсном спектрометре MSL-500 фирмы Bruker. Для наблюдения сигнала ЯМР использовалась двухимпульсная последовательность квадрупольного эха с длительностью импульса $\tau = 1.9 \mu\text{s}$ и временем повторения $t = 0.1$ s на частоте $\omega_0 = 152.487$ МГц, соответствующей резонансной частоте изолированного ядра. Ядра ^{71}Ga имеют спин $I = 3/2$, но, поскольку кристалл GaAs имеет кубическую симметрию (для него характерна структура кубического сфалерита или цинковой обманки), квадрупольное расщепление линии ЯМР не наблюдается. Точность термостабилизации при измерениях была не ниже 0.5 К. Величина сдвига определялась по положению максимума линии. Ошибка в определении сдвига составляла 2 ppm, что связано с конечной шириной линии. При комнатной температуре были получены следующие значения сдвига для трех изучаемых образцов: $\delta = 440, 440$ и 420 ppm. В пределах ошибки измерения центра линии температурной зависимости сдвига ни в одном из образцов обнаружено не было (см. рисунок).

В полупроводниковых кристаллах сдвиг линии ЯМР обусловлен в основном химическим сдвигом. Некоторый вклад может также вноситься сдвигом Найта [10]. Основные положения теории химического сдвига были опублико-



Зависимость химического сдвига линии ЯМР ядер ^{71}Ga в одном из исследуемых образцов GaAs от температуры.

Сдвиг линии ЯМР ядер ^{71}Ga (в ppm)

Соединение	T, К	Литературная ссылка						
		[1]	[2]	[3]	[5]	[8]	Настоящая работа	[9] (теория)
GaAs	160–360	–	–	–	–	–	440*	–
GaAs	300	200	270**	433***	216	–	440* 420* 440* 420*	199
GaAs	77	–	–	458***	–	–	–	–
GaAs	4.2	–	–	705***	–	–	–	–
Al _{0,1} Ga _{0,9} As	5.1	–	–	–	–	230	–	–
GaSb	300	–80	0	–	–46	–	–	–39

*Измерения проводились относительно номинальной частоты изолированного ядра ^{71}Ga .

**Измерения проводились относительно линии ЯМР на ядрах ^{71}Ga в кристалле GaSb.

***Реперная точка в работе не указана.

Остальные данные приведены относительно положения линии ЯМР ядер галлия в эталонном водном растворе Ga(NO₃)₃.

кованы Рамзеем [11,12]. Согласно [11,12], различают две части этого сдвига

$$\delta = \delta^d + \delta^p.$$

Диамагнитный член δ^d имеет вид

$$\delta^d = -\frac{e^2}{2mc^2} \langle \Psi_0 | \sum_i \frac{y_i^2 + z_i^2}{r_i^3} | \Psi_0 \rangle,$$

где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света, Ψ_0 — волновая функция основного состояния, \mathbf{r}_i — радиус-вектор для i -го электрона.

Парамагнитный член представляется как

$$\delta^p = -\frac{2e}{m^2c^2} \frac{1}{\Delta E} \langle \Psi_0 | \sum_{k,i} \frac{l_k l_i}{r_k^3} | \Psi_0 \rangle,$$

где ΔE — средняя энергия возбуждения электронов из основного состояния, l_k — орбитальный момент k -го электрона.

Химический сдвиг в твердых телах в основном определяется его парамагнитной частью [2,13,14]. Диамагнитный вклад по своей природе практически не зависит от температуры, поскольку незначительным температурным расширением кристалла, которое в нашем температурном интервале составляет 0.4%, можно пренебречь. Парамагнитная часть преимущественно определяется парамагнетизмом Ван-Флека. Рассматриваемый парамагнетизм предполагает возбуждение электронов магнитным полем на незаполненные оболочки. Поскольку разность между энергией возбужденного состояния и энергией основного состояния в GaAs значительно превышает тепловую энергию в нашем температурном интервале, парамагнитный вклад также оказывается не зависящим от температуры.

Таким образом, в GaAs только найтовский сдвиг от свободных носителей заряда может давать заметную

температурную зависимость сдвига линии ЯМР. Экспериментально наблюдаемое в настоящей работе отсутствие температурной зависимости положения линии ЯМР означает, что вклад сдвига Найта мал, что согласуется с более ранними работами (см, например, [3]). Однако, вероятно, что именно вклад сдвига Найта обуславливает небольшое различие измеренных величин сдвигов в исследованных нами образцах.

Настоящая работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-19523).

Список литературы

- [1] Н. Lütgemeier. Zs. Naturforsch. **19a**, 11, 1297 (1964).
- [2] В.Л. Богданов, В.В. Леманов. ФТТ **10**, 1, 286 (1968).
- [3] Д.Г. Андрианов, Ю.Б. Муравлев, Н.Н. Соловьев, В.И. Фикуль. ФТП **8**, 3, 604 (1974).
- [4] В.Ф. Мастеров, В.П. Маслов, Г.Н. Талалакин. ФТП **11**, 7, 1421 (1977).
- [5] Oc Hee Han, H.K.C. Timken, E. Oldfield. J. Chem. Phys. **89**, 10, 6046 (1988).
- [6] S.K. Buratto, D.N. Shykind, D.R. Weitekamp. Phys. Rev. **B44**, 16, 9035 (1991).
- [7] M. Suemitsu, K. Terada, M. Mishijuma, N. Miyamoto. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 9, L1654 (1992).
- [8] S.E. Barrett, R. Tycko, L.N. Pfeiffer, K.W. West. Phys. Rev. Lett. **72**, 9, 1368 (1994).
- [9] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. ФТТ **20**, 2, 557 (1978).
- [10] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М. (1963). 551 с.
- [11] N.F. Ramsey. Phys. Rev. **77**, 4, 567 (1950).
- [12] N.F. Ramsey. Phys. Rev. **78**, 6, 699 (1950).
- [13] S. Hafner. J. Phys. Chem. Sol. **27**, 11/12, 1881 (1966).
- [14] А. Леше, С. Гранде. В сб.: Химическая связь в кристаллах. Наука и техника, Минск (1969).