

# 电子束蒸发 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Nd}_x$ 薄膜 的 ESR 研究

甘润今 张津燕 陈光华

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

## 摘 要

研究了电子束蒸发的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Nd}_x$  薄膜的 ESR 参数  $g$  因子、线型因子  $I$ , 峰—峰线宽  $\Delta B_{pp}$ 、自旋密度  $N_s$  随组分  $x$  变化的特性. 基于这类薄膜的光吸收和电导特性, 应用带 Nd 背键的悬挂键模型分析讨论了这些变化特性的物理原因.

关键词 稀土元素, 合金薄膜, 悬挂键, 电子自旋共振.

## 引 言

稀土原子掺入化合物半导体 (GaAs、ZnS、CdS 等), 非晶玻璃体等基质材料, 材料的性能会有明显的变化和进步<sup>[1,2]</sup>. 稀土离子在各类基质材料中的行为已得到了广泛的研究, 掺适量的稀土元素成了改善材料性能的手段之一, 从而扩展了材料的应用范围. 近来, 稀土离子在非晶硅半导体中的行为, 掺稀土对非晶硅材料性能的影响, 开始得到研究. 研究表明,  $a\text{-Si}$  薄膜中掺入适量的稀土原子, 薄膜的电学、光学、力学和微结构特性都发生了明显的变化.

稀土原子有未被充满的  $4f$  电子壳层, 它的局域磁矩会与传导电子发生相互作用, 影响到传导电子与晶格间的相互作用. 因稀土原子的总角动量  $J$  具有多重性, 掺入非晶硅后受基质配位场的微扰使  $4f-4f$  禁戒跃迁成为允许跃迁. 所以, 掺入稀土元素会明显地改变材料的能带结构、电子态、光学特性等基本物理性能. 掺入稀土原子后, 基质材料中的传导电子与局域磁矩和晶格发生相互作用, 传导电子以一定的速率向晶格和局域自旋磁矩系统传送能量, 能量传送的特性和交换相互作用会影响到自旋共振信号的  $g$

收稿日期: 1991-06-07 收修改稿日期: 1991-10-30

因子、线宽、线型等参数. 这些参数的变化依赖于基质材料的电子态密度  $\rho(E_F)$ 、传导电子和局域磁矩间的交换耦合系数  $J_{se}$ . 通过对掺稀土非晶硅基膜的 ESR 研究, 结合薄膜的光电特性, 可获得电子结构, 交换相互作用方面的信息<sup>[3]</sup>.

$Nd^{3+}$  离子的基态为  $^4I_{9/2}$ , 容易发生  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  跃迁, 出现在  $1.0645\mu$ 、 $1.0725\mu$ 、 $1.07905\mu$  的强吸收. 将 Nd 原子掺入 a-Si 薄膜必会对薄膜的光、电特性产生影响. 本文报道对电子束蒸发法制备的  $a-Si_{1-x}Nd_x$  薄膜的 ESR 研究结果.

## 样品制备和实验结果

我们采用电子束蒸发法制备了各种组分的  $a-Si_{1-x}Nd_x$  薄膜. 实验中使用的基质多晶硅和稀土 Nd 金属均为高纯材料, 为使合金均匀, 先用机械方法将 Si 和 Nd 分别加工成粉料, 然后按所设计的原子比取用. 将两种料均匀混合后, 装入高纯石墨坩埚, 镀膜室的预真空达到  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa 后, 缓慢加热使粉料均匀熔合成合金. 镀膜时, 严格控制膜的淀积速率, 使薄膜均匀生长. 淀积条件为, 衬底温度为  $300^\circ\text{C}$ , 真空度在  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa 左右, 淀积速率  $0.2 \text{ nm/s}$ , 薄膜厚约  $1\mu\text{m}$ . 薄膜淀积在清洁的玻璃片、铝箔和高阻硅片上, 分别用于直流变温电导、ESR、近红外和红外吸收谱测量.

本研究的 ESR 谱在 Bruker 200D-SRC 设备上完成. 样品的  $N_s$  是通过与标准样品  $LiF:Li$  ( $g=2.00229 \pm 0.00001$ ) 的比较而得到. 因此, 在样品测试前, 用标样仔细地校准仪器, 调整测试参数, 得到样品的理想的谱图(图 1). 测试条件为: 微波频率  $9.78 \text{ GHz}$ 、微波功率  $10 \text{ mW}$ 、调制频率  $12.5 \text{ kHz}$ 、场调制强度  $3.2 \text{ G}$ 、增益  $4.0 \times 10^2$ , 扫描范围  $100 \text{ G}$ .

研究表明<sup>[4]</sup>, 随薄膜制备方法的不同, 淀积条件的变化, a-Si 薄膜中 Si 悬挂键的  $g$  因子是一个变化的值, 它的变化范围为  $2.0041 \leq g \leq 2.0061$ , 并不是恒定的  $2.0055$ . 用电子束蒸发法, 我们采用慢淀积方式制备出 a-Si 薄膜. 多次 ESR 实验表明, 这种方法制备的薄膜, Si 悬挂键的  $g$  因子为  $2.0043 \pm 0.0001$ , ESR 吸收谱的  $\Delta B_{pp} = (6.75 \pm 0.05) \text{ G}$ ,  $N_s = 7.90 \times 10^{18} (\text{cm}^{-3})$ . 掺入不同含量的 Nd 原子后,  $a-Si_{1-x}Nd_x$  薄膜的室温 ESR 谱线随组分  $x$  而变化, 总的变化趋势是谱线增宽且不对称, 低磁场端呈 Lorentz 线型, 高磁场端呈 Gauss 线型. 由 ESR 谱的线型因子  $l$  的定义<sup>[4]</sup>

$$l = \frac{2A}{(Y_l + Y_h) \Delta B_{pp}^2} \quad (1)$$

式中,  $A$  是 ESR 谱线所围的面积,  $Y_l$  是 Lorents 线型的峰高,  $Y_h$  是 Gauss 线型的峰高. 由(1)式, 我们得出各种组分的  $a-Si_{1-x}Nd_x$  薄膜样品的  $l$ , 图 2 表示出薄膜的  $l$  和  $\Delta B_{pp}$  随组分  $x$  的变化关系.

从图 2 看出, a-Si 薄膜中掺入少量的 Nd,  $x < 1.0 \text{ at\%}$  时,  $l$  随掺 Nd 量的增多而增大, 在  $x = 1.0 \text{ at\%}$  附近为最大, 约为  $3.80$ . 随后,  $l$  随 Nd 量的增多而变小.  $\Delta B_{pp}$  随掺量

而变化的情况却相反,  $x=2.0$  at% 是  $\Delta B_{pp}$  变化的转变点.

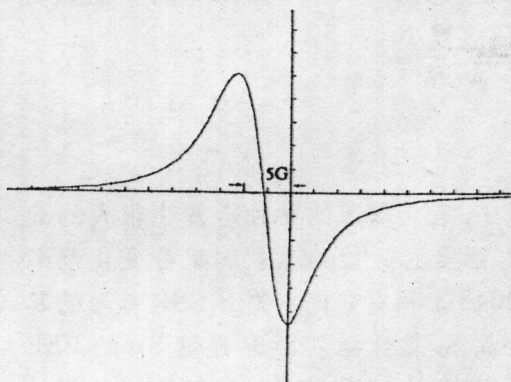


图 1 a-Si<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> 薄膜的 ESR 谱图

Fig. 1 The ESR spectrum of a-Si<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> film

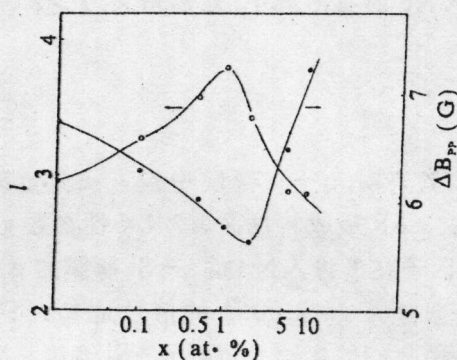


图 2  $l$ 、 $\Delta B_{pp}$  随组分  $x$  变化的关系曲线

Fig. 2  $l$ 、 $\Delta B_{pp}$  versus the composition  $x$

a-Si 薄膜中存在有大量的缺陷态, 即 Si 的悬挂键  $Si_3^0$ , 薄膜中掺入 Nd 原子后, 一个明显的效应是补偿了部分  $Si_3^0$ . 对悬挂键的补偿作用可从掺入 Nd 后薄膜的  $N_s$  变化反映出来, 也可从薄膜的电导特性反映出来. 图 3 表示出  $N_s$  和电导率  $\sigma$  随组分变化的关系.

图中  $N_s$  的变化特性反映出 Nd 原子对  $Si_3^0$  的补偿情况. 未掺入 Nd 的非晶硅薄膜, 它的  $N_s$  达到  $8.00 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ , 随掺入 Nd 量的增大,  $N_s$  先减小, 在  $x=0.5$  at% 附近为最小值  $3.50 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ , 然后增大,  $x>2.0$  at% 后再次减小.  $\sigma$  随  $x$  的变化特性表现在 Nd 微量掺入时略有增大, 随后减小.  $x=0.5$  at% 附近为最小, 以后再增大.

$g$  因子是另一个重要的 ESR 参数, 它的变化特性也反映了掺入 Nd 原子对 a-Si 薄膜微结构的影响. 图 4 表示出  $g$  因子和薄膜对能量为 1.40 eV 的入射波的吸收系数  $\alpha$  随  $x$  的变化关系.

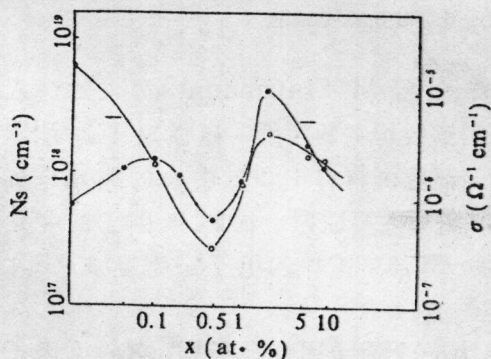


图 3  $N_s$ 、 $\sigma$  随组分  $x$  变化的关系曲线

Fig. 3  $N_s$ 、 $\sigma$  versus the composition  $x$

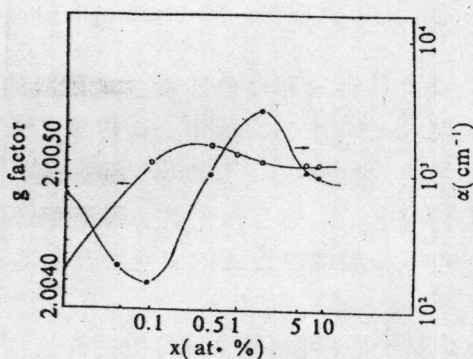


图 4  $g$  因子和对 1.40 eV 入射波的  $\alpha$  随  $x$  变化的关系曲线

Fig. 4  $g$  and  $\alpha$  to 1.40 eV - incident wave versus the composition  $x$

从图 4 看出,  $x=0.5 \text{ at\%}$  左右, 薄膜的  $g$  因子最大, 为  $2.00530 \pm 0.00005$ ,  $\alpha$  值在微量掺入 Nd 时有所减小, 然后增大,  $x > 2.0 \text{ at\%}$  后继续减小.

## 讨 论

实验表明, a-Si 薄膜中掺入一定量的 Nd 原子, 合金薄膜的特性会发生很大的变化. 就 ESR 吸收特性而言, 其特性参数  $g$ 、 $I$ 、 $\Delta B_{pp}$  都发生变化, 在实验的组分变化范围内,  $g$  因子在未掺入 Nd 的 a-Si 薄膜的  $g$  因子 2.0043 上稍有变化. 关于 ESR 信号的起因, 一般认为  $g=2.0055$  的信号是 a-Si:H 或非晶 Si 基合金中 Si 悬挂键  $\text{Si}_3^0$  的 ESR 信号, 而我们的实验只得到 a-Si 薄膜  $g$  因子为 2.0043 的 ESR 信号. 我们认为此信号也起源于薄膜中 Si 悬挂键  $\text{Si}_3^0$ ,  $g$  值不等于 2.0055 的原因可能是与样品的制备方法和制备条件有关<sup>[4]</sup>. 实验得出的  $g$  因子随组分  $x$  的变化是掺入 Nd 原子后, Nd 原子以  $\text{Si}_3^0$  的背键形式进入非晶网格, 影响到  $\text{Si}_3^0$  背键的键长, 键角等微结构参数, 使  $g$  因子等参数变化. 图 5 表示出具有 Nd 背键的硅悬挂键模型.

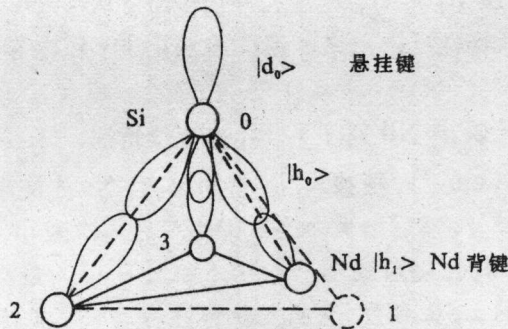


图 5 带 Nd 背键的硅悬挂键模型

Fig. 5 The dangling bond model with Nd back bonds

a-Si:H 薄膜和非晶硅基合金薄膜的 ESR 特性, 经 M. Stutzmann<sup>[5]</sup> 等人的深入研究表明, a-Si 中的自旋中心与传导电子相互作用是谱线增宽的原因. 磁性离子对 ESR 特性的影响, 也由 S. E. Barnes<sup>[6]</sup> 等人进行了充分的研究. 材料中顺磁中心的局域自旋磁矩与传导电子间的相互作用是  $g$  因子变化和谱线增宽的主要原因. 因此,  $g$  因子的变化与传导电子和局域自旋间的交换耦合常数  $J_{se}$ , 与 a-Si 的带隙中的电子态密度  $\rho(E_F)$  有关.

从定量上看, 可将带 Nd 背键的硅悬挂键看成为一个原子团或分子团, 它的  $g$  因子已由 A. J. Stone 在 Dirac 相对论波动方程的基础上, 采用规范不变条件得到<sup>[7]</sup>:

$$g_{ij} = 2.0023 \delta_{ij} + 2 \sum_{N \neq M} \frac{\sum_A \langle \psi_M | \hat{l}_A^i | \psi_N \rangle \langle \psi_N | \epsilon_A \hat{l}_A^j | \psi_M \rangle}{E_M - E_N} \quad (2)$$

式中,  $\psi_N$  是全满或全空的分子轨道,  $\psi_M$  是含有未偶电子的分子轨道 (悬挂键轨道),  $\hat{l}_A^i$  是以原子 A 为参考点的角动量算符分量,  $\epsilon_A$  是原子 A 的自旋轨道耦合因子,  $E_M$ 、 $E_N$  为  $\psi_M$  和  $\psi_N$  的本征值, 故不同的近邻原子会影响到硅悬挂键的 g 因子 (带 Nd 背键的硅悬挂键的 g 值的计算研究另文发表)。

形成背键的 Nd<sup>3+</sup> 离子, 它们的 4f 电子受 5S<sup>2</sup>5P<sup>6</sup> 的蔽屏, 4f 波函数不影响背键状态, 只有 Nd 原子的 5d<sup>1</sup>6S<sup>2</sup> 参预成键, 根据 K. Biegelsen 等人的研究<sup>[8]</sup>, 顺磁性硅悬挂键的波函数  $|d_0\rangle$  可以表示成它的最近邻原子的原子轨道的线性组合

$$|d_0\rangle = \sum_i \eta_i |h_i\rangle \quad (3)$$

$$|h_i\rangle = \alpha_i |S_i\rangle + \beta_i |P_i\rangle \quad (4)$$

我们认为, 当一个 Nd 原子形成背键后, 相应的  $|h_i\rangle$  为 5d 和 6S 的杂化轨道。显然, 掺入 Nd 后, 悬挂键的波函数变化, g 因子等变化。

实验还表明, 掺入 Nd 对 ESR 谱的线型影响很大, 这是 Nd<sup>3+</sup> 离子的局域 4f 磁矩与传导电子间的相互作用所致。根据 S. E. Barnes 的研究<sup>[6]</sup> 考虑到局域自旋与传导电子的相互作用, 顺磁离子和传导电子在外场  $\vec{H}_0$  中的磁化强度为:

$$\begin{aligned} \vec{M}_s &= X_s \vec{H}_0 = X_s^0 (\vec{H}_0 + \lambda \vec{M}_e) \\ \vec{M}_e &= X_e \vec{H}_0 = X_e^0 (\vec{H}_0 + \lambda \vec{M}_s) \end{aligned} \quad (5)$$

磁化率为:

$$\begin{aligned} X_s^0 &= (g_s \mu_B)^2 \frac{S(S+1)}{3kT} \\ X_e^0 &= \frac{1}{2} (g_e \mu_B)^2 \rho(E_F) \\ \lambda &= 2J_{se} / g_e g_s (\mu_B)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

式中,  $\rho(E_F)$  是费米能级处的电子态密度;  $\lambda$  称分子场系数,  $J_{se}$  为自旋和电子的交换常数。

由此得到传导电子与自旋交换的弛豫时间  $T_{es}$  为:

$$\frac{1}{T_{es}} = \frac{8}{3h} \pi C S(S+1) \rho(E_F) J_{se}^2 \quad (7)$$

式中 C 为磁性离子的浓度, S 是磁性离子的自旋值。由 (7) 式清楚的看到, 掺入磁性离

子的浓度和它的自旋状态,并不能单一地影响到线宽,磁性离子对悬挂键的补偿,使 $\rho(E_F)$ 变化影响到线宽. 这个实验结果表明,自旋与传导电子间交换弛豫作用是 ESR 谱线增宽的主要因素,与 Y. Wu 和 A. Stesmans 的结论一致.

## 结 论

本文研究了化学组分变化对  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Nd}_x$  薄膜的 ESR 特性的影响. 结果表明,  $x < 2.0 \text{ at\%}$  组分内,掺入的 Nd 对薄膜的特性影响明显, Nd 主要以背键的形式进入网格,对硅悬挂键进行了补偿. Nd 背键改变了悬挂键背键的键长、键角等微结构参数,使硅悬挂键 ESR 特性变化.  $x > 2.0 \text{ at\%}$  后,出现  $\text{Nd}^{3+}$  离子的猝灭效应,减弱了 Nd 对薄膜特性的影响. 进入网格的  $\text{Nd}^{3+}$  离子,由于它对悬挂键的补偿,使电子态密度  $\rho(E_F)$  减小,  $\Delta B_{pp}$  在  $x = 2.0 \text{ at\%}$  附近取得极小值,表明局域自旋与传导电子间交换弛豫作用是 ESR 谱线增宽的主要因素,与 Y. Wu 和 A. Stesmans 的结论一致.

## 参 考 文 献

- 1 Juro Mita, Tadashi Hayashi, Kohji Nihei. Jpn J Appl Phys, 1987,26: L558
- 2 Adam J L, Sibley W A. J Non-Cryst Solids, 1985,76: 267
- 3 Kwapulinska E, Kaczmarek K, Szytula A. J Mag Mag Mat, 1988,73: 65
- 4 Wu Y, Stesmans A. Phys Rev, 1988,B38: 2279
- 5 Stutzmann M, Biegelsen D K, Street R A. Phys Rev, 1987,B35: 5666
- 6 Barnes S E. Advan Phys, 1981,30: 801
- 7 Stone A J. Proc Roy Soc London A, 1963, 271: 424
- 8 Biegelsen D K, Stutzmann M. Phys Rev, 1986,B33: 3006

## ESR STUDIES OF ELECTRON BEAM EVAPORATED $a\text{-Si}_{1-x}\text{Nd}_x$ FILMS

*Gan Runjing, Zhang Jinyan and Chen Guanghua*

(Dept. of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

### Abstract

The variation of ESR parameters, such as  $g$  factor, line-shape factor ( $l$ ), peak to peak linewidth ( $\Delta B_{pp}$ ) and spin density ( $N_s$ ), with the composition ( $x$ ) for electron beam evaporated  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Nd}_x$  films was studied. Based on the optical absorption and conductive properties in this kind of alloy films, using the dangling bond model with Nd back bonds, the variation of properties are analyzed and discussed.

**Key words** Rare earth element ; Alloy film ; Dangling bond ; ESR.