

电子束蒸发 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的ESR研究

甘润今 陈光华 张津燕 张仿清

(兰州大学物理学系, 兰州, 730000)

摘要 本文报导对电子束蒸发的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的ESR研究结果。实验结果表明, 随 Cr 组分 x 的变化, 薄膜的各个ESR特性参数都发生变化: $(2.0034 \pm 0.0001) < g < (2.0052 \pm 0.0001)$, 线型因子 1 为 $(2.14 \pm 0.01) < 1 < (3.57 \pm 0.01)$, 峰峰宽 ΔB_{pp} 为 $(6.20 \pm 0.05) \text{ G} < \Delta B_{pp} < (8.70 \pm 0.05) \text{ G}$ 。基于这些实验结果, 我们采用S.E. Barnes的ESR动力学理论对结果进行了分析讨论, 揭示出 Cr 原子对 $a\text{-Si}$ 薄膜悬挂键的补偿, Cr 原子的 $3d$ 局域自旋磁矩与传导电子的交换相互作用是使ESR参数变化的原因。

关键词 电子自旋共振; $a\text{-Si}$ 薄膜; 过渡金属; 悬挂键

中图法分类号 O472

0 引言

过渡金属元素掺入非晶半导体, 能使基质材料的电导率提高几个数量级, 且能有效地补偿非晶网格中的悬挂键, 改善材料的热稳定性, 因而得到广泛的研究^[1~2]。近几年的研究表明, 过渡金属元素掺入 $a\text{-Si}$ 薄膜中, 由于它的不满的 $3d$ 电子壳层具有局域自旋磁矩, 基质 Si 中的传导电子与自旋磁矩和晶格存在很强的交换相互作用, 这样的作用影响到材料的能带结构。 $3d$ 电子壳层极易受基质晶体网格的配位场作用, 晶体网格中的过渡金属原子产生 dsp^3 轨道杂化, 形成五配位的原子态; $3d$ 电子的能级也产生分裂, 呈多重能级状态。五配位的过渡金属原子是有效的掺杂剂, 掺入 $a\text{-Si}$ 会有效地改变它的电导率, $3d$ 电子的多重能级则起电子和空穴的有效的无辐射复合中心作用^[3~4]。因此, 过渡金属元素可作为改变非晶半导体能带结构、电导特性、光学特性的有效掺杂剂。

$a\text{-Si}$ 薄膜中引入局域自旋磁矩后, 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非晶网格传输能量, 也以一定的速率向局域自旋磁矩系统传送能量, 能量的传送特性和交换相互作用会影响到材料自旋共振信号的 g 因子和谱线宽度等ESR参数。 Δg 、 ΔB_{pp} 与基质材料的电子态密度 $\rho(E_F)$ 、传导电子与局域磁矩间, 与晶格间的交换耦合常数 J_{se} 、 J_{ce} 等参数有关^[5]。本文报道对电子束蒸发法制备的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的ESR实验研究结果。

1 样品制备和实验结果

采用电子束蒸发法制备了各种化学组分的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜, 基质多晶硅的纯度在99.999%以上, Cr 粉的纯度为99.99%。为使合金均匀, 先采用机械方法将 Si 碾成粉料,

本文1991年8月12日收到。

然后按一定的原子比均匀混合,装入石墨坩埚后,在真空室内缓慢加热使混合粉料均匀熔合。制膜时,控制膜的淀积速度,使之均匀淀积在清洁的玻璃片、铝箔和高阻Si片上,分别用于电子自旋共振ESR、近红外、红外吸收谱的测量、变温直流电导的测量。衬底温度控制在 300°C ,真空度约为 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 、沉积速度控制在 0.2nm/s ,薄膜厚度约 $1\mu\text{m}$ 。ESR谱在BRUKER 200D—SRC设备上完成,自旋密度 N_s 和 g 因子是通过与标准样品 $\text{LiF}:\text{Li}$ ($g = 2.00229 \pm 0.00001$) 的比较而获得。电子束蒸发制备的a-Si薄膜的 g 因子为 2.0043 ± 0.0001 ,峰—峰宽 ΔB_{pp} 为 $(6.75 \pm 0.05)\text{G}$,自旋密度 N_s 为 $7.99 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。掺入Cr的a-Si膜,它的ESR谱线随掺入Cr的组分变化而变化,谱线增宽且不对称,低磁场边呈现Lorentz线型,高磁场边呈现为Gauss线型,由线型因子的定义^[6]:

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

式中 A 是ESR谱线所围的面积、 Y_l 是Lorentz线型的峰高、 Y_h 是Gauss线型的峰高、

由(1)式得出各 $\text{a-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 膜ESR信号的线型因子 l , l 随组分 x 变化的关系由图1表出。图中同时给出了 ΔB_{pp} 随组分 x 变化的关系。从图1看出, a-Si膜掺入少量的Cr, $x < 0.50\text{at.}\%$ 的范围内, l 随 x 增加而减小, $x > 0.50\text{at.}\%$ 后, l 在 $x = 2.00\text{at.}\%$ 附近为最大值3.60后一直下降。 ΔB_{pp} 在Cr微量掺入时有所减小, 在 $x = 0.10\text{at.}\%$ 附近取得最小值, 以后一直增大。这样的实验结果反映了Cr原子在a-Si膜中的掺入形式, 小量Cr组分的情况, Cr原子主要取代Si原子进入非晶网格, Cr的局域磁矩与传导电子相互作用, 这种相互作用对薄膜特性的影响比较灵敏。随着掺入Cr原子量加大, 在非晶网格中形成Cr原子团。3d轨道交叠形成杂质带(电导实验结果表明, 组分 x 增大后出现杂质带), 自旋磁矩之间的相互作用增强^[7], 相应地自旋磁矩与传导电子作用减弱, l 在 $x = 2.00\text{at.}\%$ 转折。

ΔB_{pp} 随组分 x 的变化特性, 是因掺入的Cr原子对非晶网格的悬挂键的补偿作用所致。M. Stutzmann和Y. Wu对掺杂a-Si薄膜的研究表明^[6], a-Si薄膜中的自旋中心与传导电子交换能量越容易, 相应的ESR谱线增宽越大。基于非晶半导体的Mott—Davis能带模型, 未掺杂的能带, 在能隙中央存在一定的未填充的定域能级 $\rho(E_F)$, 定域态中的电子可以传导, 小量Cr原子掺入a-Si时, 由于它对悬挂键的补偿作用, 使定域态密度 $\rho(E_F)$ 减小, 能参与传导的电子减少, 局域自旋磁矩与传导电子的交换弛豫减弱, ΔB_{pp} 变小, 出现极小值。 $x > 0.50\text{at.}\%$ 后, 随着掺入Cr原子增多, 3d轨道交叠, 自旋磁矩之间相互作用增强, 形成杂质带。相应的自旋磁矩与传导电子的交换作用增强, ΔB_{pp} 增大。

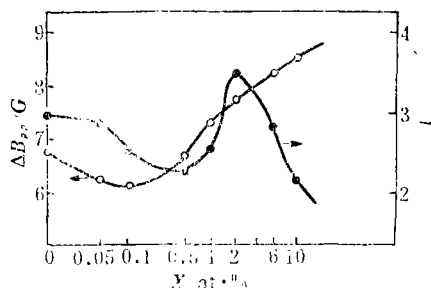


图1 a-Si_{1-x}Cr_x薄膜的ESR吸收谱的线型因子 l 、 ΔB_{pp} 与Cr组分 x 的关系曲线

图2是 N_s 和电导率 σ 随组分 x 变化的关系曲线(直流电导特性研究结果拟另文发表)。从实验结果容易看出掺入的Cr原子对悬挂键的补偿作用, 随 x 增大 N_s 减小, 在 $x = 0.50 \text{ at.}\%$ 附近出现转折, 以后 N_s 出现增大, $x = 2.00 \text{ at.}\%$ 后一直减小。这样一种特性是五配位原子对悬挂键的补偿和原子的掺杂状态所致。进入非晶网络的原子, 多出的一个杂化轨道可以补偿悬挂键。掺入的Cr原子以替位式和间隙式原子进入网络, 替位式原子对悬挂键的补偿和对薄膜的特性影响更明显, $x = 0.50 \text{ at.}\%$ 处的转折特性反映出间隙原子增加。 N_s 增大, $x = 2.00 \text{ at.}\%$ 后Cr原子结团, 杂质带形成, N_s 随 x 增大而减小。

图3是薄膜的 g 因子随组分 x 变化的关系曲线。曲线表明, $x = 0.10 \%$ 是曲线的转折点, g 值最小, 为2.00337, 以后随 x 增加 g 值变大。 g 因子的变化主要是由薄膜中顺磁中心的局域自旋磁矩与传导电子间的相互作用引起, 传导电子在局域自旋系统和晶之间

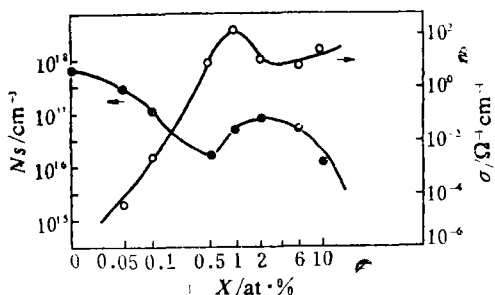


图2 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的自旋密度 N_s 和电导率 σ 随组分 x 变化的关系曲线

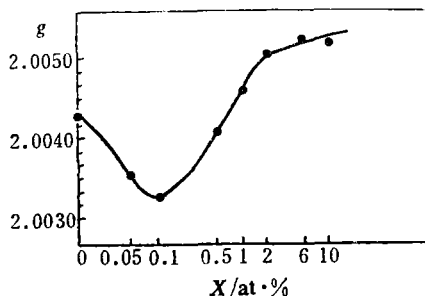


图3 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的 g 因子随组分 x 变化的关系曲线

传输能量, 如果传导电子主要将能量从晶格传给自旋系统, 相反的能量传输可以忽略的话, Δg 主要由交换常数 J_{se} 和电子态密度 $\rho(E_F)$ [6]。在Cr微量掺入时, Cr对悬挂键的补偿使 $\rho(E_F)$ 减小是 g 因子减小的原因, Cr掺入量增大, 自旋-自旋相互作用增强, g 因子增加。

2 讨 论

如图3所示的 g 因子随掺入Cr组分而变化的实验结果表明, 在室温下, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 的 g 因子是在未掺Cr的 $a\text{-Si}$ 薄膜的 g 因子2.0043上稍有变化。我们认为掺入的Cr原子是以背键的形式影响到 $a\text{-Si}$ 薄膜的悬挂键的 g 因子 [8], 如图4所示。

A. J. Ston用Dirac相对论波动方程, 在规范不变条件下, 得出分子团的 g 因子为:

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

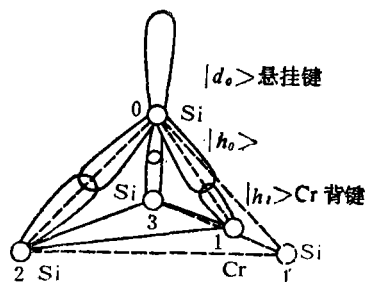


图4 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜中Cr背键悬挂键模型

式中 ψ_N 是全满或全空的分子轨道; ψ_M 是含有未偶电子的分子轨道; l_A^i 是以原子 A 为参考点的角动量算符的 i 分量; ε_A 是原子 A 的自旋轨道耦合因子; E_M (ψ_M 态的本征值); E_N (ψ_N 态的本征值);

Cr 掺入组分的变化, 会使形成 Cr 背键的几率变化, 会影响到 Cr 背键的键长、键角等微结构参数, 使 g 因子变化。

根据 Cr 原子对悬挂键的补偿作用, 我们认为形成 Cr 背键的轨道是 Cr 原子的 $ds p^3$ 杂化轨道。K. Biegelsen 等人的研究表明, 顺磁性悬挂键的波函数 $|d\rangle$ 可以表示成它的最近邻原子的原子轨道的线性组合^[8],

$$|d\rangle = \sum_i \eta_i |h_i\rangle.$$

$$|h_i\rangle = \alpha_i |s_i\rangle + \beta_i |p_i\rangle.$$

如图 4 所示, 当一个 Cr 原子进入非晶网格形成背键后, 相应的 $|h_i\rangle$ 应为一个 $ds p^3$ 杂化轨道。显然, 掺入 Cr 后的 Cr 背键使悬挂键的波函数变化, 由 (2) 式决定的 g 因子变化 (有关 Cr 背键的 g 因子的计算分析结果另文发表)。

实验结果还表明, 掺入 Cr 对 ESR 吸收谱的线型影响很大, 我们认为这是 Cr 的局域 3d 自旋磁矩与传导电子间的相互作用造成, 由 ESR 的动力理论^[6]:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}] - \frac{1}{T} [\vec{M} - X \vec{H}(t)], \quad (3)$$

$$\vec{H}(t) = \vec{H}_0 + hrf(t).$$

γ 为旋磁比、 X 为磁化率、 T 为驰予时间, 薄膜中的顺磁离子和传导电子在外场 \vec{H}_0 中磁化, 其磁化强度分别为:

$$\vec{M}_s = X_s \vec{H}_0 = X_s^0 (\vec{H}_0 + \lambda \vec{M}_e). \quad (4)$$

$$\vec{M}_e = X_e \vec{H}_0 = X_e^0 (\vec{H}_0 + \lambda \vec{M}_s). \quad (5)$$

λ 是分子场系数。

$$\text{式中 } X_s^0 = (g_s \mu_B)^2 \frac{s(s+1)}{3kT},$$

$$X_e^0 = \frac{1}{2} (g_e \mu_B)^2 \rho(E_F),$$

$$\lambda = 2J_{se}/g_e g_s (\mu_B)^2.$$

传导电子与自旋系统间驰予时间为 T_{es}

$$\frac{1}{T_{es}} = \frac{8}{3h} \pi c s(s+1) \rho(E_F) J_{se}^2. \quad (6)$$

式中 C 为磁性离子的浓度; s 为磁性离子的自旋值。

自旋系统在射频场和传导电子的作用下, 满足动力学方程:

$$\frac{d}{dt} \vec{M}_s = g_s \mu_B (1 + \lambda X_e) [\vec{M} \times \vec{H}] - \frac{1}{T_{se}} [\vec{M}_s - X_s^0 h_{rf}], \quad (7)$$

此时, 由一有效驰予时间决定谱线的线宽,

$$\frac{1}{T_{eff}} = \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{1}{T_{se}} = \frac{4\pi}{h} (\rho(E_F) J_{se})^2 K(T - \theta),$$

$$\theta = \lambda^2 X_s^0 X_e^0 T. \quad (8)$$

由以上分析看出, 一定温度下, 由于薄膜中掺入的磁性离子浓度的变化, 有效驰豫时间变化, 引起线宽变化. Cr对悬挂键的补偿, 使 E_F 处的传导电子密度 $\rho(E_F)$ 减小, 交换系数 J_{se} 减小, ΔB_{pp} 、 l 、 N_s 、 g 因子等ESR参数在 $x = 0.50 at. \%$ 附近出现转折变化.

掺入Cr的组分较大时, $x > 2.00 at. \%$ 以后, 由于强的自旋—自旋交换作用存在, 内部作用机制有待进一步分析研究.

3 结 语

实验表明, 采用掺Cr的方法可使a-Si薄膜的电导率提高几个数量级, 由 $8.70 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 提高到约 $10^2 \Omega \text{cm}^{-1}$, Cr在薄膜中起有效的无辐射复合中心作用^[3]. 掺入Cr后, a-Si薄膜的光学特性也有明显的变化. 通过对a-Si_{1-x}Cr_x薄膜的ESR特性研究, 表明掺入a-Si薄膜中的局域自旋对悬挂键的补偿和与传导电子互作用是引起这些变化的主要作用机理.

参 考 文 献

- 1 Collver M M, Metastable impurity bands: conduction in Si_{1-x}Cox and Si_{1-x}N_{1-x} films. Solid State Commun. 1977, 23: 333~335
- 2 Dvurechenskii A V, et al. Transport phenomena in amorphous silicon doped by ion implantation of 3d metals. Phys. Stat. Sol (a). 1986, 95: 635~640
- 3 Kimerling L C, et al. In defects and radiation effects in semiconductors. Institute of Physics. London, 1981: 217
- 4 Beeler F, et al. Theoretical evidence for low-spin ground states of early interstitial and late substitutional 3d transition-metal ions in silicon. Phys Rev Lett, 1985, 55 (14): 1498~1501
- 5 Barnes S E. Advances in Physics. 1981, 30: 801
- 6 Wu Y, Stesmans A. Nature of paramagnetic centers in a-Si and a-Si:H. Phys Rev B. 1988, 38(4): 2779~2786
- 7 Larson B E, et al. Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors. Phys. Rev B 1988, 37(8): 4137~4140
- 8 Biegelsen D K, Stutzmann M. Hyperfine studies of dangling bonds in amorphous silicon Phys Rev B, 1986, 33(5): 3006.

ESR Studies of Electron-Beam-Evaporated $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ Films

Gan Runjing Chen Guanghua Zhang Jinyan Zhang Fangqing

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

Abstract

ESR studies have been undertaken of various chemical components of electron-beam-evaporated $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ films. Experiments reveal that the g value changes with $(2.0034 \pm 0.0001) \leq g \leq (2.0052 \pm 0.0001)$, the line-shape factor l changes with $(2.14 \pm 0.01) \leq l \leq (3.57 \pm 0.01)$ and the linewidth ΔB_{pp} changes with $(6.20 \pm 0.05) \text{G} \leq \Delta B_{pp} \leq (8.70 \pm 0.05) \text{G}$ in the composition range of $0 \leq x \leq 10.00 \text{ at.}\%$. The experimental results were analysed with S.E. Barnes' dynamic theory of ESR spectrum based on the characteristics of ESR parameters. It was found that the changes of ESR parameters depend on the compensation of Cr atoms for dangling bonds in $a\text{-Si}$ films and the exchange interaction between conduction electrons and localized spins.

Key words ESR; non-crystalline semiconductor; transition metal; dangling bond