

磁共振光学测量

—— 自旋共振的延伸和发展

刘昶时

(绍兴文理学院物理系 浙江 312000)

过去的几十年中,电子自旋共振技术(ESR)在研究半导体材料缺陷及材料的电性能方面起到不可估量的作用。然而,当探测现代外延层、层间结构和超晶格时,由于材料体积小而导致总自旋数目减少与电子自旋共振的低灵敏度相矛盾,则 ESR 的重要性就显现不出。磁共振光学测量(Optical Detection of Magnetic Resonance,简称 ODMR)的出现是一种物理和技术上的必然选择。本文对 ODMR 进行简要介绍,以便对磁共振技术感兴趣者了解这一新技术。

电子自旋共振(ESR)的简要回顾

对读过物理系物理学专业本科的读者来讲,电子自旋共振的原理和实验实现都是清楚的,此处不再赘述。这里归纳一下用 ESR 测量缺陷信息的优势及不足:优势是对称性、化学鉴别、原位几何定位、电结构性;不足是需要样品具备顺磁基态、得不到载流子复合的信息、微波测量导致灵敏度低。

通过改变费米能级的位置,使同种缺陷具有电荷,可以克服第一个缺点,例如进行掺杂。不巧的是,半导体中最重要的缺陷在禁带内,引入能量会使电中性激活又使光学激活。禁带内缺陷能态的出现,意味着当费米能级扫过缺陷能级时,会发生电荷跃迁。采用在非平衡态下,例如在光学激发下进行 ESR 测量(称之为光学-ESR)也能填补第一个不足。

克服第二个不足,则需要对载流子复合过程直接进行探测。也可以置样品于光学激发并测量光致发光来做到这一点。最后的局限主要限制了 ESR 应用于半导体外延层,层间结构及量子结构的研究。磁共振的光学测量解决了这最后一个问题。

磁共振光学测量

磁共振光学测量,即 ODMR 的自旋共振技术在塞曼分裂和自旋共振跃迁规则与 ESR 是相同的。经典 ESR 与 ODMR 主要不同在于探测方案。用 ODMR 记录的是磁共振态时对光(可见光、紫外光或近红外光)响应的变化,而不是微波功率的变化。这种对光的响应既可以是吸收也可以是发射。在半导体中,

一个重要的发射来自于施主与受主对的复合。图 1 给出了这种发射机制的说明。

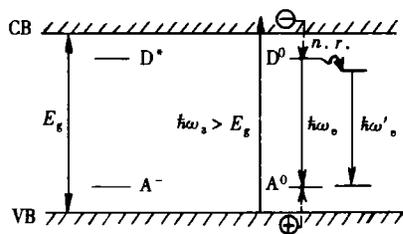


图 1 施主与受主对复合发射机制

在图的左边,离化的受主 A^- 和施主 D^+ 的能级是确定的。把晶体置于大于禁带能差的光源照射会产生电子-空穴对。受主从价带捕获一个空穴,而施主对应地于导带捕捉电子。这种从 $D^0 + A^0 \rightarrow D^+ + A^- + h\nu$ 的复合过程常常能在复合荧光辐射中观察得到。

以 τ_R 表示激活寿命, α 代表灵敏度所需最小自旋数 n_a 中共振实际变化比, E 表示光学探测器的效率, η 为探测器收集响应数占总响应数的百分比,经过冗长的计算得到

$$n_a = \frac{\tau_R}{\alpha^2 \eta E}$$

对于一个实际 ODMR 系统,一般 $\alpha = 0.1$, $\eta = 10^{-3}$, $E = 10^{-2}$, 而 $\tau_R = 3\text{ms}$, 于是 $n_a \geq 10^4$ 。可见 ODMR 不仅提供了经典 ESR 不能探测的载流子复合的直接测量方案,而且极大地改善了自旋共振技术的灵敏度。由此,我们能直接深入地研究半导体外延层及量子结构中的缺陷及复合过程。

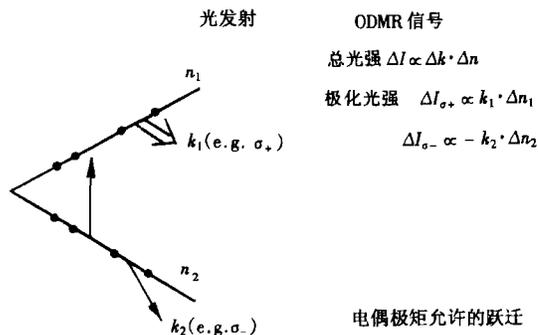


图 2 ODMR 信号原理

实验上实现发射型 ODMR 可用图 2 和图 3 来展现。微波引起自旋跃迁改变自旋次级态的数目,这肯定引起总发射光强及极化光强的变化,即 ΔI 或 ΔI_{σ_+} 和 ΔI_{σ_-} 。 Δk 是两个能级辐射衰变率 k_1 和 k_2 之差。上能级和下能级认为将发射 σ_+ 及 σ_- 偏振光。

由此二图可见,电偶极矩的总光强或极化变化量 ΔI 允许的光跃迁给出了光辐射,于是可灵敏地探测到微波导致自旋跃迁。为增强 ODMR 信号,经常用一个微波开关调节器,去灵敏地锁定微波致光发射强度变化的测量。

用于科学研究的 ODMR 由主计算机进行各系参数的控制。这些参数是光的波长、样品温度、磁场、光学调焦扫描谱的范围(典型的范围是 210 ~ 1700nm)、样品晶向;作为波长函数循环极化的调节、微波功率及其调整、红外光及其调整、光响应信号的记录。研制好的每台谱仪均编制相应的谱模拟(处理)软件,以得到尽可能多提供信息的谱图。

ODMR 一般由下列各系统组成:

1. 吸收的磁场循环二向色性或发射的磁场循环二向色性谱仪;
2. 具有样品冷却(液氮在内、液氮在外)及具有冷却装置的超导致强磁场系统(于 4K 下磁场可达 5T);
3. 微波源、微波合成器及样品腔;
4. 用于电子自旋及核自旋共振光学测量的无线电波系统;
5. 测量控制及信号处理系统。

ODMR 的优势及局限

除了提供经典 ESR 所能获得的缺陷信息外,ODMR 技术能采集现代半导体薄膜及层结构最需要的知识,它们是:

1. 基于电偶极矩光学跃迁及灵敏的光学探头而具有适用于薄膜、层结构的高灵敏度;

2. 建立在谱分辨率及对应光跃迁直接测量载流子复合过程的高度选择性测量;
3. 相对于光致发光(PL)(约 10^{-4} eV)的高能量分辨率(可达约 10^{-7} eV);
4. 激发态及非平衡态;
5. 光谱仪的新补充。

当然 ODMR 也有其自身局限,主要表现在:

1. 需要光发射;
2. 顺磁态;
3. 因光与杂质相互作用函数不十分清楚而产生的目前属非定量分析;
4. 因微波调整中有限的响应时间,目前为止仅对相当慢的复合过程灵敏,即灵敏于较长弛豫时间的复合。

ODMR 谱实例

此处给出一个 6H SiC 在此处给出一个 6H SiC 在电子辐照之后于 6K 观察到的 ODMR 谱,即图 4。

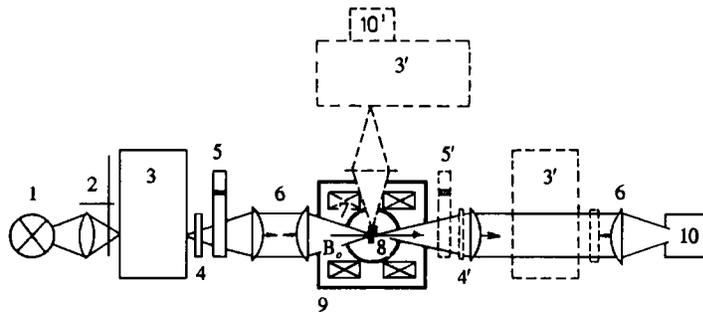


图3 磁场循环二向色性吸收型及磁场循环二向色性发射型磁共振光学测量装置简图

1.光源、2.遮光器、3.光栅(单色化镜)、3'.测量磁场循环极化发射谱时用的单色化镜、4. $\pi/4$ 下的线偏振器、4'.测量磁场循环极化发射谱时用的线偏振器、5.光子弹性调制器、5'.测量磁场循环极化发射谱时用的光子弹性调制器、6.计算机控制的光透镜、7.超导强磁场线圈、8.微波腔、9.低温恒温器、10.光探头、10'.测量磁场循环极化发射谱时用的光探头

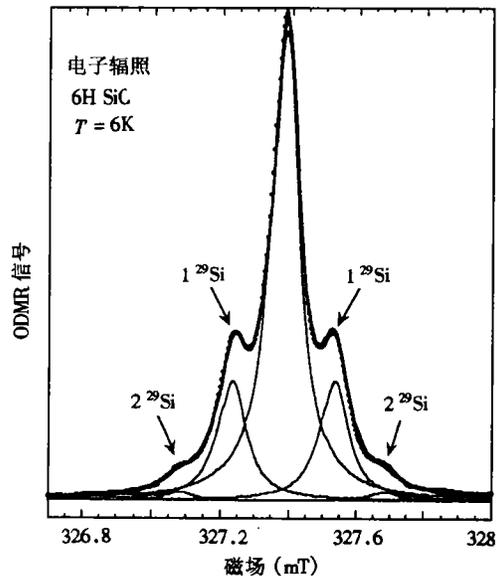


图4 6H SiC 经电子辐照后的 ODMR 谱

从此图中,可以看出在 9.22GHz X - 波段微波下,以 334nm 紫外激光照射 6H SiC 样品,得到的相近且迴旋的 TV_1 (ODMR) 磁共振光学测量谱显示了配位精细结构与其最相近 12 个点阵的关联性。