

低温下 LiKSO_4 晶体的 ^7Li NMR 谱

郭全中 曹琪娟

(中国科学院物理研究所)

1981年2月3日收到

一、引言

已知 LiKSO_4 晶体具有六角结构, 单胞为棱柱形. 它由两个 LiKSO_4 分子构成, 空间群为 $P6_3$, 结构^[1]如图 1 所示. 人们对该晶体已作了喇曼光谱、双折射、介电常数、直流电阻、热电效应^[1,2]等研究, 确认它是极性晶体而不是铁电

体^[1]. 对其在 435°C 附近出现相变的报道不一^[1,3]. 对 S, Li 等原子在晶体中占有的精确位置尚未完全弄清楚^[2]. 用核磁共振 (NMR) 方法来研究该晶体, 除报道过 ^7Li 的自旋晶格弛豫时间 (T_1) 很长外^[4], 尚未见到其他有关报道. 本文给出了在低温下 LiKSO_4 晶体的 ^7Li NMR 谱, 表明在低温下 Li 原子在 LiKSO_4 晶体中占有两种不等价晶位.

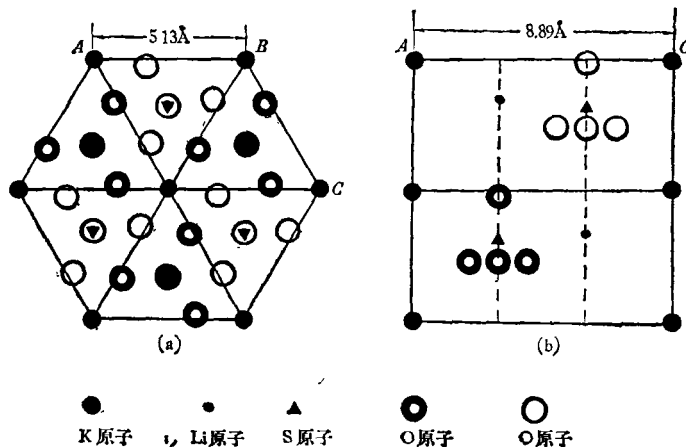


图 1 LiKSO_4 晶体结构图
(a) $[0001]$ 投影; (b) $[10\bar{1}0]$ 投影

二、实验结果

所用样品为水溶液法生长的表观完整的单晶, 大小约为 1cm^3 , 是由中国科学院物理研究所四室提供的.

实验使用的仪器是 SXP-4-100 型脉冲核磁共振谱仪. 所加的直流磁场强度为 2.1T (特斯拉), 工作频率为 35.0500MHz . 用 BC-104 型

瞬时存贮器 (Transi-store BC-104) 采集自由感应衰减 (FID) 信号, 采样速率 (Dwell Time) 为 $0.5\mu\text{s}$. 90° 脉冲宽度约为 $3.5\mu\text{s}$. 在低温下用 BST100/700 型温度控制单元将温度控制在 $190 \pm 2\text{K}$, 用质子外锁单元 (BSN-15) 来稳定磁场.

为便于观测, 取 LiKSO_4 单晶样品的 C 轴与直流磁场的夹角约为 90° , 此时电四极相互作用产生的卫星峰分得最开. 为了避免射频脉

冲泄漏的影响,在室温和低温下,采集 FID 信号分别延迟了 $57\mu\text{s}$ 和 $61\mu\text{s}$.

延迟采集的 FID 信号经傅里叶变换得到的吸收谱显示在图 2 中. 由图 2 可得 ${}^7\text{Li}$ 核的电四极耦合常数 $\frac{e^2Qq}{h}$ 的值,在室温下为 35.8 kHz. 而在 190K 时,明显地出现两组卫星峰,其对应的 $\frac{e^2Qq}{h}$ 值分别为 25.4kHz 和 40.2kHz. 这给研究该晶体的结构及其性质提供了新的信息.

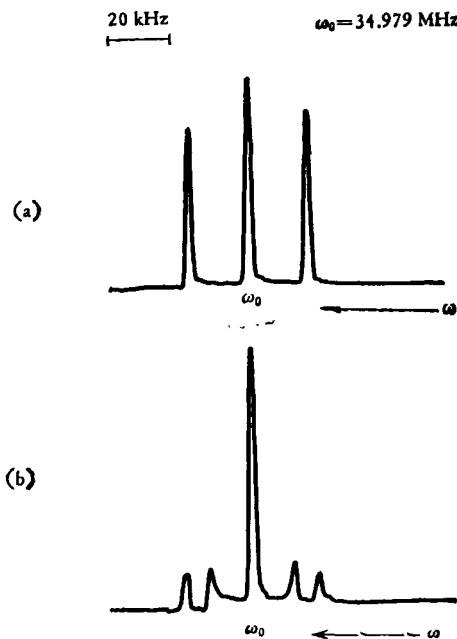


图 2 LiKSO_4 晶体的 NMR 谱
(a) 室温; (b) 190K

三、讨 论

凡自旋 $I \geq 1$ 的核,均具有电四极矩 Q , Q 与电场梯度的相互作用往往影响固体的 NMR 谱. 图 3 是典型的 $I = 3/2$ 的核,在有电四极矩相互作用微扰时的能级图. ${}^7\text{Li}$ 核的自旋为 $3/2$,而 LiKSO_4 晶体正具有六度旋转对称轴,因而就出现了典型的存在核电四极相互作用时的三重线,如图 3(d) 所示. 在低温下,出现两组卫星峰,意味着 Li 核在 LiKSO_4 晶体中占有两种不同的晶位. 其磁屏蔽虽然相同,即中心峰

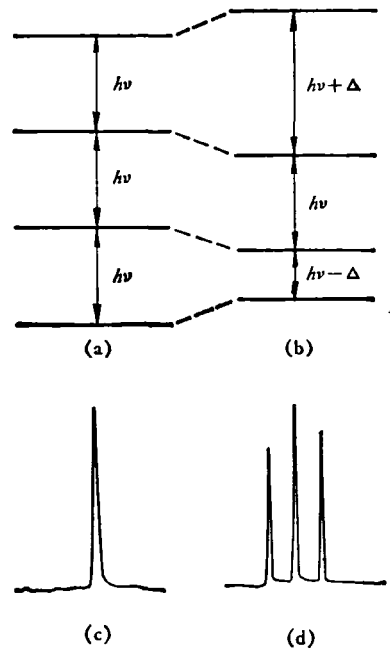


图 3 $I = 3/2$ 核在考虑一级的电四极矩相互作用微扰时的能级图以及相应的 NMR 吸收谱
(a) NMR 能级; (b) 计入一级电四极矩微扰时的能级图;
(c) (a) 能级图的吸收谱; (d) (b) 能级图的吸收谱

的 NMR 频率未变,但所处的电场梯度 q 值不等,其数值比约为 11:7. 这个差别很可能来源于极性晶体在低温下引起的晶位位移¹⁾. 因为热电效应在低温下可以形成较大的电极化,从而使核的位置有所移动. 另一种可能是 Li 核在 LiKSO_4 晶体中原来就处于两种不同晶位上,只是在高温下,这两种状态相互作用很强,因而出现一种表观位移,表现为一组卫星峰. 在低温下,这种相互作用减弱,从而出现两组卫星峰,表征各个晶位的原有差异²⁾.

我们还在实验中发现,卫星峰的分裂在 210K 左右就开始出现. LiKSO_4 晶体的 NMR 谱与温度关系(包括 T_1)的研究正在进行中,它必将给出更多的信息.

李永津同志为我们提供了很好的样品,宁太山同志为我们做了晶体定向工作,在此一并致谢.

1) 200K 附近相变,最近已有报道,见 *Solid State Communications*, **36** (1980), 1047.
2) 最近我们又用多晶 LiKSO_4 样品作了骤冷实验,证明不是该原因,而是出现了位移型相变.

参 考 文 献

- [1] Rinjiro Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 937.
 [2] Jiro Hiraishi et al., *J. Chem. Phys.*, **65** (1976),

3821.

- [3] M. Delfino et al., *J. Solid State Chemistry*, **31** (1980), 131.
 [4] 孟庆安等, 科学通报, **24-22**(1979), 1016.

电阻法测定 Al-Si 合金膜电迁移激活能

罗 荣 芳 黄 绍 泉

(中国科学院上海冶金研究所)

1980年4月8日收到

一、引 言

铝膜中加入 1—3%Si, 能提高集成电路中铝布线的抗电迁移能力和防止使结短路的蚀坑形成。

Van Gurp^[1]研究了含硅量分别为 0.3%和 1.8%、厚度为 0.5 μm 的 Al-Si 合金膜的电迁移激活能, 用平均失效时间方法求得电迁移激活能为 0.31—0.32eV, 与含硅量无关。Black^[2]研究了含硅量为 0.79%, 1.9% 和 3%、厚度为 0.70—0.73 μm 用 0.8 μm 厚的磷硅玻璃覆盖的 Al-Si 膜的电迁移激活能, 其值为 0.54—0.55 eV, 也与含硅量无关。

本文用电阻法测定了 Al-Si 膜的电迁移激活能。结果表明, 激活能与膜厚有关。此外还结合扫描电镜观察, 讨论了扩散机构和失效模式。

二、实验方法与试样制备

研究薄膜电迁移的方法有平均失效时间法^[3]、扫描电镜和透射电镜观察法^[4]、电阻测定法^[5,6]等。电阻测定法是一种快速测定技术。它能研究电迁移过程早

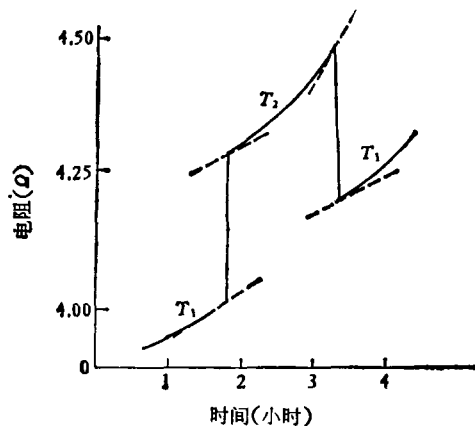


图 1 不同温度下试样电阻随时间变化

期阶段(孔洞形成前)所发生的变化。本实验是采用电阻测定法。电阻测定法主要是通过测定电阻的变化来求出电迁移激活能。

测定电阻的变化是根据文献[5]的方法。其原理是, 在恒定电流密度 i 和温度 T 下试样的电阻是时间的函数。如图 1 所示, 假定试样从温度 T_1 快速地转移到 T_2 时, 缺陷浓度保持不变, 则其斜率为

$$\dot{R}_1 = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \Big|_{T_1}$$

和

$$\dot{R}_2 = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \Big|_{T_2} \quad (1)$$

式中 \dot{R}_1 和 \dot{R}_2 分别为温度 T_1 和 T_2 下转移时刻的电阻随时间的变化率, 即斜率。将(1)式代入下式

$$\ln\left(\frac{\dot{R}_1}{\dot{R}_2}\right) = \Delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) / k, \quad (2)$$

即可求出电迁移激活能 ΔQ 。此法称为斜率比例法或变温法。

此外还可根据文献[6,7], 用电阻变化速度来表示电迁移时移动离子的平均漂移速度, 可导出等式

$$\ln\left(\frac{\Delta R}{R_0 t} \frac{T}{i}\right) = \ln\left(\frac{D_0 z^* e \rho}{k}\right) - \frac{\Delta Q}{kT}, \quad (3)$$

式中 $\Delta R/R_0$ 为在时间间隔 t 内所发生的电阻变化, D_0 为频率因子, ρ 为薄膜电阻率, z^*e 为离子的有效电荷, k 为玻耳兹曼常数, i 为电流密度, T 为试验温度。在恒温、恒电流密度下测定电阻变化曲线, 由曲线直线部分求出 $\Delta R/R_0 t$, 在不同温度下重复测定 $\Delta R/R_0 t$ 值, 以 $\ln\left(\frac{\Delta R}{R_0 t} \frac{T}{i}\right)$ 对 $1/T$ 作图, 由此直线的斜率求出激活能 ΔQ , 此法称为恒温法。

本实验是用四探针法测定电阻。试验温度为 $(110-220) \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

用真空度为 10^{-3} 托的电子束镀膜仪把 Al-Si 膜淀积在 $1\mu\text{m}$ 厚的 SiO_2 衬底上。淀积速度 $64 \text{ \AA}/\text{分}$, 衬底温度 200°C 。膜厚是用石英晶体振荡器监控, 并用双