

实验技术

电子自旋共振及其在非晶硅中的应用

林 緒 伦

(北京大学物理系)

一、引言

固体缺陷上如有未配对的电子存在，就可以利用未配对电子的自旋顺磁性，进行电子自旋共振(ESR)谱的测量。通过自旋密度估算缺陷密度；由ESR谱线的位置、形状及线宽等了解缺陷的种类，缺陷上电子和电子的相互作用或缺陷上电子与晶格的相互作用等缺陷的性质；特别是对于那些具有精细结构和超精细结构ESR谱线的缺陷来说，ESR测量可以有力地提供有关缺陷结构的微观信息。

本文首先简述了电子自旋共振测量的基本原理。然后结合蒸发制备的非晶硅，讨论ESR谱仪操作参数的选取，并给出有关非晶硅的g值、自旋密度、线形、横向弛豫时间及纵向弛豫时间。

二、电子自旋共振测量的基本原理

在固体中，由于缺陷附近的原子电场阻碍缺陷上未成对电子的轨道运动，使得未成对电子的轨道角动量很小，未成对电子的磁矩 μ 主要由自旋运动产生。因此，

$$\mu = -g\beta S, \quad (1)$$

式中 S 为自旋角动量， β 称为玻尔磁子，是磁矩的自然单位，其值为 $|e|\hbar/2mc$ ， m 是电子的质量， c 是光速， \hbar 为普朗克常数除以 2π ， g 为一个无量纲的因子，称为 g 因子。

如果在 z 轴方向加一静磁场 H ，则自旋磁矩在磁场中势能为

$$E = -\mu \cdot H = -\mu_z H = g\beta H M_z, \quad (2)$$

M_z 为电子自旋 z 分量量子数。非晶硅的ESR谱没有精细结构，表明其自旋角动量量子数 S 为 $1/2^{[1]}$ ，由于角动量是空间量子化的， M_z 只能取 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两个值，对应的势能分别是 $+\frac{1}{2}g\beta H$ 和 $-\frac{1}{2}g\beta H$ ，即静磁场 H 使原来简并的能级分裂为两个能级，能级之间的能量差为 $g\beta H$ ，见图1。

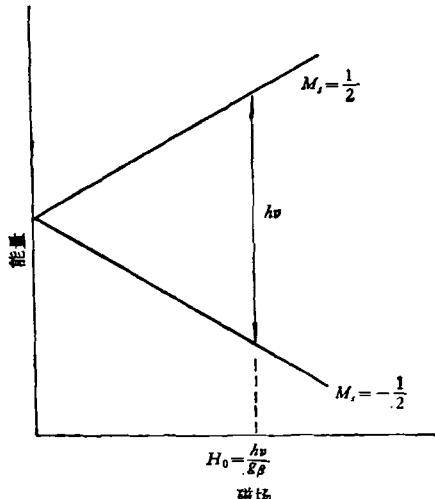


图1 电子能级与磁场强度的关系

如果在垂直于静磁场 H 的方向，再加一个交变磁场 $H_1 = H_1(\cos\omega t + j\sin\omega t)$ ，当交变磁场的量子能量 $h\nu$ 正好与静磁场 H 所分裂的两个能级之间的能量差 $g\beta H_0$ 相等时，将会引起能级之间的电子跃迁，跃迁的选择定则是

$$\Delta M_z = \pm 1. \quad (3)$$

$\Delta M_z = +1$ ，对应于电子吸收一个 $h\nu$ 量子；而 $\Delta M_z = -1$ ，对应于电子发射一个 $h\nu$ 量子。这

两种跃迁的几率是相等的。在热平衡情况下，电子在不同能级上的分布是遵循玻耳兹曼统计分布规律的，即在较低的能级上占有更多的电子，于是电子将从较低的能级跃迁到较高的能级，含有未成对电子的样品将从交变磁场净吸收能量，发生电子自旋共振，共振条件是 $\hbar\nu = g\beta H_0$ 。

具有大量自旋磁矩的宏观样品，在没有外加磁场的情况下，其中自旋磁矩是随机取向的，因此总磁矩为零。在静磁场 \mathbf{H} 的作用下，自旋磁矩将趋向于磁场方向，因此将在磁场方向产生一个总磁矩，单位体积样品内的总磁矩称为磁化强度 \mathbf{M} 。

$$\mathbf{M} = \chi_0 \mathbf{H}, \quad (4)$$

即 \mathbf{M} 与静磁场 \mathbf{H} 成正比， \mathbf{M} 与 \mathbf{H} 的比值称为静态磁化率 χ_0 。实际上， \mathbf{M} 也就是单位体积样品中在静磁场作用下各自旋磁矩之矢量和。

$$\mathbf{M} = \sum_i^{n_0} \mu_i, \quad (5)$$

n_0 为单位体积样品中的自旋数。考虑到热平衡时，未成对电子遵从玻耳兹曼分布，可以计算得到

$$\chi_0 = \frac{n_0 S(S+1)g^2 \beta^2}{3kT}, \quad (6)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数， T 为绝对温度， S 为自旋量子数， g 为 g 因子， β 为玻尔磁子。

在交变磁场 $H_1(\cos \omega t + j \sin \omega t)$ 作用下，磁化强度 \mathbf{M} 也是交变的。

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_1 = (\chi' - j\chi'') H_1 (\cos \omega t + j \sin \omega t), \quad (7)$$

χ 是一复数，为动态磁化率，实部 χ' 为磁化强度 \mathbf{M} 中与 \mathbf{H}_1 同相位部分与 \mathbf{H}_1 的比值，虚部 χ'' 为磁化强度 \mathbf{M} 中与 \mathbf{H}_1 位相差 90° 的部分与 \mathbf{H}_1 的比值。

在磁化过程中，单位体积的样品从交变磁场吸收的功率为^[2]

$$P_0 = \frac{1}{2} H_1^2 \omega \chi''. \quad (8)$$

可见 χ'' 可以通过测量样品从交变磁场所吸收的功率而得到。 χ' 可以从 Kramers-Kronig 关

系，由 χ'' 推知，也可以从实验直接测量。我们实验中测量的是吸收曲线，下面将着重讨论与吸收曲线相联系的 χ'' 的共振特性。

在外磁场为

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = H_1 \sin \omega t, \\ H_z = H \quad (9)$$

的情况下，Bloch 考虑了外磁场及弛豫两项对于磁化强度 \mathbf{M} 的作用，得出了描述磁化强度运动的 Bloch 方程。在磁场 H 变化比较慢的稳定情况下，其解比较简单，磁化强度纵向分量

$$M_z = \chi_0 H \frac{(H - H_0)^2 \gamma^2 T_2^2 + 1}{1 + (H - H_0)^2 \gamma^2 T_2^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (10)$$

通过磁化强度的横向分量可以求得

$$\chi'' = \chi_0 H \gamma T_2 \\ \times \frac{1}{1 + (H - H_0)^2 \gamma^2 T_2^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (11)$$

T_1 是描述磁化强度纵向分量 M_z 弛豫过程的时间常数，称为纵向弛豫时间。这个弛豫过程是由于自旋磁矩与周围晶格交换能量所引起的，因此 T_1 也称为自旋-晶格弛豫时间， T_2 是描述磁化强度横向分量弛豫过程的时间常数，称为横向弛豫时间，这个弛豫过程是自旋系统内部交换能量所引起的。因此， T_2 也称为自旋-自旋弛豫时间。 H_0 为发生电子自旋共振的静磁场，它与交变磁场的角频率 ω 满足共振条件：

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{g\beta H_0}{\hbar} = \gamma H_0, \quad \gamma = \frac{g\beta}{\hbar} \text{ 为回转磁比率。}$$

当 $\frac{1}{4} H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2 \ll 1$ 时，(11) 式化简为

$$\chi'' = \chi_0 H \gamma T_2 \frac{1}{1 + (H - H_0)^2 \gamma^2 T_2^2}, \quad (12)$$

χ'' 呈现了共振特性。当 $H = H_0$ 时， $\chi'' = \chi''_{\max} = \chi_0 H_0 \gamma T_2$ 。

ESR 波谱仪输出的吸收曲线 $Y(H)$ 与 χ'' 成正比^[3]：

$$Y = K' \chi'' V_s,$$

式中 V_s 为样品的体积， K' 是一个与腔的入射

功率 P_w , 填充因子 η , 空载时的 Q 因子 Q_0 有关的比例系数。对应于 H_0 , 吸收曲线也将出现极值 Y_{\max} , 吸收曲线的微商曲线 $Y'(H_0) = 0$, 因此我们可以通过观察吸收曲线的微商曲线幅度为零的一点确定共振磁场 H_0 , 见图 2。在交变磁场的频率 ν 已知的情况下, 根据共振条件 $\hbar\nu = g\beta H_0$, 可以求得 g 值。

当静磁场 $H = H_0 \pm \frac{1}{\gamma T_2}$ 时, $(H - H_0)^2 \times \gamma^2 T_2^2 = 1$, 由(12)式可见 $x''\left(H_0 \pm \frac{1}{\gamma T_2}\right) = \frac{x''_{\max}}{2}$, 对应于这两点磁场, 吸收曲线 $Y\left(H_0 \pm \frac{1}{\gamma T_2}\right)$ 也是其最大值之半 $\frac{Y_{\max}}{2}$ 。由图 2 可见, 这两点磁场的间隔也就是吸收曲线的线宽 $\Delta H_{\frac{1}{2}}$, 它等于 $2/\gamma T_2$, 可见横向弛豫时间 T_2 可以通过测定 ESR 谱的线宽求得。

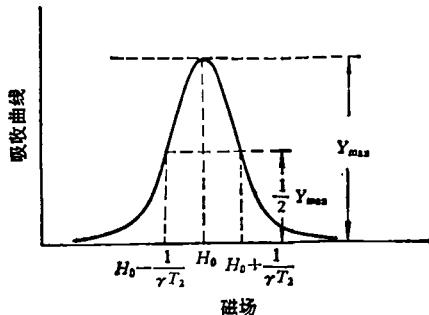


图 2 电子自旋共振吸收曲线

令 I 代表吸收曲线与磁场 H 轴所包围的面积:

$$I = \int_0^\infty Y dH = \int_0^\infty K' x'' V_s dH \\ = K' V_s x_0 \int_0^\infty \frac{H \gamma T_2}{1 + (H - H_0)^2 \gamma^2 T_2^2} dH.$$

由于洛伦兹型线性函数

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{T_2}{\pi [1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]}$$

满足归一化条件

$$\int_0^\infty g(\omega - \omega_0) d\omega = 1,$$

如果吸收曲线不是很宽, I 积分中的 H 可看作常数, 而且数值为 H_0 , 则 $I = K' V_s x_0 \cdot \pi H_0$, 并将

(6) 式代入, 可得

$$I = K' V_s \frac{n_0 S(S+1) g^2 \beta^2}{3kT} \cdot \pi H_0 \\ = \frac{\pi K' N g \beta S(S+1) \hbar \omega}{3kT}, \quad (13)$$

式中 $N = n_0 V_s$ 为样品中自旋数, 可见它与积分值 I 成正比。其比例系数可以通过一个 g 因子、自旋角动量量子数 S 、自旋数 N , 都是已知的标准样品在同样实验条件下测量吸收曲线, 并算出它的积分值 $I_s = \int_0^\infty Y'_s(H) dH$ 而求得。

$$\text{当 } \frac{1}{4} \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2 \ll 1, \text{ (10) 式化简为 } M_s =$$

$x_0 H$, 表明 M_s 同只加静磁场时的平衡值相等, 也就是说, 尽管由于共振吸收, 有些未成对电子从较低的能级跃迁到较高的能级, 但是由于自旋-晶格弛豫过程很快, 纵向弛豫时间 T_1 很短, 自旋体系将吸收的能量有效地释放给晶格, 可以使系统很快达到热平衡, 未成对电子仍遵从玻耳兹曼分布。

当 $\frac{1}{4} \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2$ 与 1 相比, 不能略去的情况下, $M_s < x_0 H$, 表明这时自旋-晶格弛豫过程较长, 不能维持玻耳兹曼分布, 在上能级的电子数比玻耳兹曼分布的情况多, 减少了上、下能级分布的差数, ESR 波谱仪的微波功率 P_w 与 H_0^2 成正比, 于是随着微波功率 P_w 的增加, 将会出现 M_s 和 x'' 变弱所导致的自旋饱和现象。

为了便于讨论自旋饱和特性, 常引入一个称为饱和因子的参量:

$$S_s = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2}, \quad (14)$$

改变微波功率 P_w 测量吸收曲线的微商曲线 $Y'(H)$, 求出其极大值 Y'_{\max} , 作出反映饱和特性的 $Y'_{\max} - \sqrt{P_w}$ 曲线, 由于 $H_0^2 = K_0 P_w$, 典型情况下 $K_0 = 1 G^2/W$, 于是, 也就得到 $Y'_{\max} - H_0$ 曲线。C. P. Poole^[4] 说明饱和因子 S_s 可以通过饱和特性, 由下列表达式求得。

$$S_a^{-1} = \left[\frac{\lim_{H_1 \rightarrow 0} \left(\frac{Y'_{\max}}{H} \right)}{\frac{Y'_{\max}}{H}} \right]^{2/3}. \quad (15)$$

$\lim_{H_1 \rightarrow 0} \left(\frac{Y'_{\max}}{H} \right)$ 代表微波功率比较低, $\frac{1}{4} H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2 \ll 1$, 未饱和情况下的 $\frac{Y'_{\max}}{H}$.

在 T_2 , S_a 及 H_1 已知的情况下, 可以通过 (14) 式求得纵向弛豫时间 T_1 . 为了能够比较准确地估算 T_1 , S_a^{-1} 公式中的分母 $\frac{Y'_{\max}}{H_1}$ 应处于中等饱和区. 如果处于未饱和区, $S_a^{-1} - 1$ 远小于 1, T_1 将难以测定. 如果处于强饱和区, Y'_{\max} 将会太弱, 带来较大的误差.

三、电子自旋共振波谱仪的实验装置

ESR 波谱仪的方框图如图 3 所示. ESR 波谱是固定微波频率、连续改变磁场, 即采用扫场的方法进行观测的. 非晶硅的电子自旋共振测量是在日本 JES-FEX 型 ESR 波谱仪上进行的.

频率约为 9.5 GHz 的微波讯号源, 输出微波讯号, 经过隔离器、衰减器等微波元件, 进入反射式谐振腔. 谐振腔可以使微波磁场高度集中, 具有高的 θ 值, 提供产生电子自旋共振所需要的微波磁场. 它垂直于直流磁场.

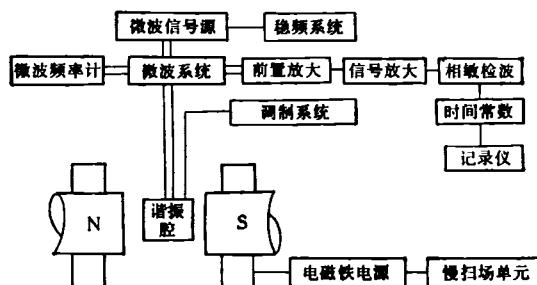


图 3 电子自旋共振波谱仪的方框图

首先在不加直流磁场及扫场的情况下, 先将样品腔调到临界匹配状态, 由腔反射很小一部分微波功率到晶体检波器. 当腔中样品在直流磁场及扫场的作用下满足共振条件时, 样品

吸收微波功率, 改变了腔的 Q 值, 腔的反射系数发生变化, 因而输出到晶体检波器的微波功率也相应地发生变化. 在小功率的情况下, 晶体二极管的检波电流与入射的微波功率的平方根成正比, 检波电流经放大, 接到记录仪, 记录的 ESR 谱仪反映了 χ' 的吸收曲线.

为了得到只反映 χ' 的吸收曲线, 必须抑制 χ' 使谐振腔谐振频率发生变化的频散信号. 谱仪中采用了频率自动微调稳频电路, 使微波频率对样品腔的共振频率锁频, 避免了各种原因引起腔频变化的影响.

通过晶体二极管的检波电流是很微弱的, 直接检测它, 将会伴随很大的噪声. 但是, 如果使信号只在某一频率上出现, 而将其他频率过滤掉, 就能大大提高信噪比, 这可以通过采用相敏检波过滤技术来实现. 为此, 在谐振腔内安置一对线圈, 它用 100 kHz 的振荡器带动, 这样在恒定磁场及扫场上又叠加一个频率为 100 kHz 的小幅值交变磁场, 这个磁场称为调制磁场. 当样品接近共振点或处于共振点时, 被测信号便被一个频率为 100 kHz, 幅度按正比于共振吸收曲线斜率的信号所调制. 检波晶体工作在调制频率, 减少了晶体二极管的 $1/f$ 噪声. 接收系统在调制频率工作, 就可以利用窄带放大, 相敏检波, 连同其后接的滤波电路, 大大压缩系统的带宽, 鉴别并去除与讯号不同的频率, 不同位相的噪声, 把淹没在噪声中的讯号提取出来. 由相敏检波输出的是 ESR 共振吸收曲线的微商曲线, 经过时间常数为 τ 的滤波电路, 接到显示系统.

四、电子自旋共振在非晶硅中的应用

1. ESR 波谱仪操作参数的选取

我们对非晶硅进行 ESR 测量所选取的波谱仪操作参数列于表 1. 如果这些参数选取不当, 会使 ESR 谱与前面讨论的 Bloch 方程的稳定解很不一致. 主要的操作参数有下列几项:

(1) 扫场宽度

为了普查非晶硅的 ESR 谱的概貌, 我们曾

表 1

实验目的	图号	样 品	频率 (MHz)	功率 (mW)	磁场强度 (G)	扫场时间 (min)	调制幅度 (G)	增益	τ (sec)	Y'_{\max} (mm)	Y'_{\min} (mm)	$\Delta H_{1/2}$ (G)
(i) 普查 (ii) 定自旋量子数 s	27	No.1 α -Si	9455	1	3358.8±1000	16	1	6.3×100	1	84.0		
(i) 定 g 因子	2	No.7 α -Si + Mn ⁺⁺ 标	9448	1	3358.8±50	8	1	4×100	0.3	48.0		7.47
(ii) 定线宽	3	No.1 α -Si + Mn ⁺⁺ 标	9447	1	3358.8±50	8	1	5×100	0.3	76.0		7.47
(iii) 定 T_1												
(i) 定自旋浓度	4	V号活性炭 + CuCl ₂	9455	4	3358.8±50 3358.8±250	4 4	1	2.5×100	1	41.5		7.47
(ii) 定线宽	5	No.7 α -Si + CuCl ₂	9455	4	3358.8±50 3358.8±250	4 4	1	2.5×100		31.3		7.47
(iii) 定 T_1	6	No.1 α -Si + CuCl ₂	9455	4	3358.8±50 3358.8±250	4 4	1	2.5×100		30.5		7.47
(i) 测定非晶硅 的自旋饱和特性	8			1				4×100		4×16.0		
	28			2				4×100		4×22.1		
(ii) 确定测量 g 因子、自旋浓度、 T_1 所应选取的微波功 率	29	No.1 α -Si	9453	4	3358.8±50	4	1	4×100 3.2×100	1	4×28.8 3.2×31.7		
	30			8								
(iii) 定纵向弛 豫时间 T_1	31			12				3.2×100		3.2×32.9		
	32			16				3.2×100		3.2×35.3		
观察不同的扫场 速度及滤波电路时 间常数对 ESR 谱的 影响	33					0.5						
	34	No.1 α -Si	9453	1	3358.8±50	4	1	3.2×100	0.3	53.2	53.0	
	35					4			3	45.5	36.0	
	36					4			1	52.0	50.5	

用 16 min, 围绕 3358.8 G 的中心磁场, 扫过 ± 1000 G, ESR 谱表明蒸发制备的非晶硅只有一种 g 值为 2.0061 的缺陷, 没有精细结构, 其自旋量子数 $S = 1/2$.

为了定量地测定这种缺陷的 g 因子, 线宽或自旋密度, 需采用适当的扫场速度和比较窄的扫场宽度. 非晶硅的半线宽为 3.7G, 我们选取了 100G 的扫场宽度. 当调制幅度为 1G, 有限的扫场宽度将会给自旋密度的估算引入约为 9% 的误差^[5]. 如果扫场宽度过宽, 而扫场时间又不太长的话, 共振谱线将会很窄, 而且发生畸变.

(2) 扫场速度

曾采用过 100G/0.5min 和 100G/4min 两种扫场速度, 对应于扫过峰峰线宽 ΔH_{pp} (4.7G) 的时间分别为 1.5 sec 和 12 sec. 都比非晶硅的纵向

弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 长得多, 满足“慢通过”条件, 使 Bloch 方程有稳定解.

(3) 调制幅度

调制幅度如果远远小于 ΔH_{pp} , 吸收曲线的微商曲线不发生畸变, 当调制幅度 H_m 大于 ΔH_{pp} , ESR 信号将会下降. 在进行 ESR 测量时, 常保持 $H_m \leq \frac{\Delta H_{pp}}{5}$, 非晶硅的 ΔH_{pp} 为 4.7G, 因此实验中 H_m 取 1G.

(4) 微波功率

为了定量地测量 g 因子、自旋密度及横向弛豫时间, 必须避免自旋饱和. 图 4 给出反映非晶硅饱和特性的 $Y'_{\max} - \sqrt{P_w}$ 曲线. 图线表明 4mW 的微波功率为较佳的工作点, 既未饱和, 又可以获得较高的、无畸变的信号.

为了估算纵向弛豫时间 T_1 , 则需改变微波

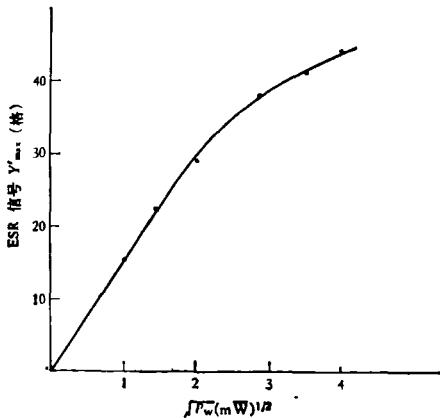


图 4 非晶硅自旋饱和特性

功率,从未饱和区变到中等饱和区.

(5) 滤波电路的时间常数 τ

滤波电路的带宽 Δf 与其时间常数 τ 成反比, τ 越长, Δf 越窄, 对抑制噪声有利. 但是扫场观测 ESR 信号是一个随时间缓慢变化的过程, 滤波电路的带宽应足以使 ESR 信号无畸变地通过. 表 1 列出了针对两种不同扫场速度(对应于扫过 ΔH_{pp} 的时间分别为 1.5 sec 和 12 sec), 选取四种不同的时间常数, 观察它对 ESR 谱的影响. 当 τ 小于扫过 ΔH_{pp} 的时间的十分之一时, ESR 信号的畸变不显著, 但当 τ 为 3 sec, 占扫过 ΔH_{pp} 的时间的四分之一时, ESR 信号有明显的畸变.

2. 实验结果

(1) g 因子的测定

g 因子的绝对测量要求已知微波频率及共振磁场, 这将会引入一些系统误差, 通常采用已知 g 值的标准样品来代替绝对测量.

将非晶硅和 Mn^{2+} 离子标准样品(锰标)同时放入谐振腔中记谱. 锰标有六条超精细结构谱线. 设微波频率为 ν_0 , 从低磁场算起, 锰标第四条谱线的中心磁场为 H_0 , g_s 为 1.9815, 它们满足共振条件: $h\nu_0 = g_s\beta H_0$.

非晶硅只有单条谱线, 中心磁场为 H_x , 与 H_0 相距 ΔH , 其 g 因子为 g_x , 它们满足共振条件:

$$h\nu_0 = g_x\beta H_x = g_x\beta(H_0 - \Delta H), \text{ 于是}$$

$$g_x = \frac{h\nu_0}{\beta(H_0 - \Delta H)} = \frac{h\nu_0/\beta}{(h\nu_0/g_s\beta - \Delta H)}. \quad (16)$$

ΔH 可以由锰标的第三条和第四条谱线之间的间距(86.9G)确定. 实验求得 g_x 为 2.0061 ± 0.0005 . J. Stuke^[6] 给出多种方法制备的非晶硅的 g 值为 2.0055 ± 0.0005 .

缺陷上未成对电子的 g 值相对自由电子的 g_e (2.0023)有一些偏离, 这是由于施加外磁场后, 样品内部产生一个内磁场, 这个局部的内磁场是由于激发态掺入到基态而引起的轨道磁矩所产生的. 共振条件本为 $h\nu_0 = g_e\beta(H_{ex} + H_{in})$, 现把局部内磁场视为 g 因子的变化, 即 $h\nu_0 = g\beta H_{ex}$. 用 g 因子来反映未成对电子所在缺陷的特征.

(2) 自旋密度的估算

(14) 式表明样品的自旋数 N_x 与吸收曲线的微商曲线 $Y'(H)$ 的二次积分值 I_x 成正比, 比例系数可由标样确定. 我们以中国科学院上海生物化学研究所制备的 V 号活性炭作为标样, 其自旋量子数 S 也是 $1/2$, g_s 为 2.0026, 自旋数 N_s 为 1.838×10^{15} 个. 另外还将 g 值稍有差异的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 单晶作为固定内部标准样品(内标), 通过调节单晶的方位可以使内标的信号与被测信号分开, 让它先后与非晶硅、标准样品一起记谱. 除了信号增益以外, 两次记谱所用的微波频率、微波功率、扫场速度、调制幅度、时间常数等谱仪操作参数都相同. 设两次内标的信号幅度分别是 h_s 和 h_x , 标准样品由其波谱求得的二次积分值为 I_s , 则待测样品的自旋数

$$N_x = \frac{I_x h_s}{I_s h_x} N_s. \quad (17)$$

有关二次积分的具体计算步骤是先把记谱的有限扫场范围分成 $2n$ 等分, 每等分的宽度为 h_0 , n 要选得足够大, 以保证一定的精确度. 对应于不同的磁场 $i h_0$, 读出 $Y'(i h_0) = Y'_i$ 的数值, 然后用梯形公式近似, 进行两次数值积分, 就可以得出二次积分值:

$$I = h_0^2 \sum_{k=1}^{2n-1} \sum_{j=1}^k Y'_j. \quad (18)$$

对于两块非晶硅进行上述的测量和计算，并测量了样品的体积，得到它们的自旋密度分别是 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，这与 J. Stuke^[6] 所列的蒸发样品的自旋密度基本相符。

(3) 线宽与线形

由吸收曲线的微商曲线 $Y'(H)$ 求得峰峰宽度 ΔH_{pp} 为 4.3G，J. Stuke^[6] 给出蒸发制备的非晶硅的 ΔH_{pp} 为 4.7G，而从微商曲线积分得到的吸收曲线 $Y(H)$ 的线宽 $\Delta H_{1/2}$ 为 7.4G，

$$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} = 1.72,$$

表明这种线形很接近于洛伦兹型，洛伦兹型的

$$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} = \sqrt{3} = 1.73.$$

(4) 弛豫时间

通过线宽的测定，可以算出横向弛豫时间 $T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H_{pp}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ sec}$ 。R. S. Title^[7]

给出蒸发样品的 T_2 为 $1.2 \times 10^{-8} \text{ sec}$ 。

通过自旋饱和特性确定纵向弛豫时间 T_1

约为 $2.7 \times 10^{-5} \text{ sec}$ ，R. S. Title^[7] 给出蒸发样品的 T_1 为 $5 \times 10^{-6} \text{ sec}$ 。

李学鹏、沈枝安、邢如连、呼俊改等同志曾协助我们进行 ESR 测量；庞大文、张忠和、苗景广等同志为我们提供了样品，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. H. Crawford et al., *Point Defects in Solids, Semiconductors and Molecular Crystals*, Plenum Press, New York, Vol. 2, (1975), 356.
- [2] 向仁生, 顺磁共振测量和应用的基本原理, 科学出版社, (1965), 23.
- [3] 向仁生, 顺磁共振测量和应用的基本原理, 科学出版社, (1965), 31.
- [4] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance; A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, New York, (1967), 705.
- [5] H. M. 斯沃茨, 电子自旋共振的生物学应用, 科学出版社, (1978), 147.
- [6] W. E. Spear, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Proceedings of the International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors 7th, Edinburgh, (1977), 406.
- [7] W. E. Spear, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Proceedings of the International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors 7th, Edinburgh, (1977), 424.

Millikan 定律失效的实验证明

本世纪 20 年代初期，Millikan 曾用油滴实验精确地测定了电子电荷。他得出了油滴下落速度的定律。近来美国 Lehigh 大学的 Kim 和 Fedele 仔细研究了不同半径的油滴在可变气压氮气布朗室中的运动^[1]。他们得到的实验结果表明：对于较大下落速度的粒子，粒子速度与布朗室气体密度的关系和 Millikan 定律的关系类似；当粒子下落速度减小时，下落速度逐渐变得随气体密度增加而增加。按照 Millikan 定律，粒子下落速度是随气压增加而减小的，因此实验结果说明此情形下 Millikan 定律失效。

Kim 和 Fedele 的实验条件与 Millikan 的实验不同。Millikan 实验的粒子半径大于 $0.3285 \mu\text{m}$ ；此实

验中的粒子半径范围 0.10 至 $0.45 \mu\text{m}$ 。Millikan 实验的气体密度范围 0.1626 到 76 cmHg ；此实验中为 76 到 1600 cmHg 。在 Millikan 实验中，同典型的粒子下落距离 (1cm) 相比，布朗位移是很小的；而此实验中，所有粒子的布朗位移或者可与下落距离相比，或者大于下落距离。Millikan 在实验中，对不同的粒子进行了一系列测量，但对每个粒子，实验都是在同一气体密度下做的；此实验中为检查粒子下落速度与气体密度的关系，单个粒子的下落实验是在不同的气体密度范围进行的。

Kim 和 Fedele 认为他们观测到的违反 Millikan 粒子下落定律的这一实验现象，是一种迄今尚不了解的新物理规律的表现形式，因而值得重视。（聂玉昕）

- [1] Y. W. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982), 403.

(上接第 342 页)
(1976), 4899.

- [22] G. S. Grest and S. R. Nagel, *Physical Rev. B*, **19** (1979), 3571.
- [23] R. V. Aldridge, *J. Phys. F*, **10** (1980), 299.
- [24] M. Jonson and S. M. Girrin, *Phys. Rev. Lett.*,

43 (1979), 1447.

- [25] Z. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **6** (1961), 1013.
- [26] R. Evans, D. A. Greenwood and P. Lloyd, *Phys. Lett.*, **35A** (1971), 57.
- [27] P. J. Cote and L. V. Meisel, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 102.