半導体におけるドナー対モデル

康　舜　沢（京大理）

（1月23日受理）

§ 序

第5族の元素で核スピンの大きさが $\frac{1}{2}\hbar$ であるPのような不純物をドナーとしてもつSi・Geにおけるドナースピンの緩和過程にはドナー電子スピンとドナー核スピンの高磁場のもとにおける量子数の変化

$$\triangle m_S = \pm 1 \quad , \quad \triangle m_I = 0 \tag{1}$$

$$\triangle m_S = \pm 1 \quad , \quad \triangle m_I = \mp 1 \tag{2}$$

$$\triangle m_S = 0 \quad , \quad \triangle m_I = \pm 1 \tag{3}$$

$$\triangle m_S = \pm 1 \quad , \quad \triangle m_I = \pm 1 \tag{4}$$

に対応して4個の緩和のモードがあることが知られており、このうち τ_S モードとよばれている(1)に対応する緩和過程が比較的精しく研究されている。[(1)〜(6)]

τ_Sモードのスピン緩和にはドナー濃度によらないものとドナー濃度の変化するものとがありその大きさが観測されている。[(5),(6)]このうち濃度によらない緩和は低濃度領域で支配的であり相互作用の無視しうる孤立したドナーの寄与によるものであることがわかつている。緩和のこの部分の諸性質および機構の説明は相互に孤立したドナー電子に対するKohn—Luttinger の描像[(7)]およびドナー電子と格子振動との相互作用の知識[(8),(9)]をもとにして成功裡に行われた。[(3),(4)]他方濃度に依存する部分ではHonig—Stupp によれば低濃度領域（$\sim 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$）から中濃度領域（$\sim 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$）にかけて緩和率は濃度にlinearに依存しており静磁場Hおよび温度Tに関しては$H^{-\frac{1}{2}}$ Tに近い依存性をもつていることが明らかにされている。濃度が$10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 附近を超えると緩和率は濃度に関して数乗巾に比例して急激に増大することが観測されている。ここでは低濃度領域にかけて濃度に依存して変化するτ_Sモードの緩和

過程について考える。

緩和率がTに殆んどlinearに依存していることはsingle phonon process が介在していることを示唆しているけれども濃度dependenceおよびsingle phonon processとは全く異なつたHdependenceが何に起因しているのかはまだよく理解されていない。これに対するいくらかの考え方は呈出されてはいるが[6]まだ定式化されていない。

ドナー電子による不純物伝導においてドナーの中濃度領域の前後ではアクセプターによるcompensation が本質的な役割をはたしているような過程(phonon induced hopping process) がある。これに対応してドナー電子がphononを吸収あるいは放出して隣接するcompensated donor site へhopする際にスピン反転がおこるような機構を考えることができる。これによる緩和が非常にはやくていわば緩和中心をなしていると考え、bulk な緩和が緩和中心の濃度に比例すると仮定してドナーおよびアクセプター(compensator) の両方の濃度に依存する緩和過程を説明しようとする理論[10]がある。低濃度から中濃度領域に移行するにしたがつてドナー電子は相互に孤立した状態のみならずドナー電子間の波動函数の重なりをもちはじめるはずである。実際、2個、3個あるいはそれ以上の個数のドナー電子の重なりの結果生じたcluster に由るものがESRのspectrum に現象することがわかつている。[11]したがつてこの濃度領域では一定のcompensation ratio のもとでいわゆるhopping process のみならずドナー電子間の相関がbulk な緩和の濃度依存性に何らかの寄与をするはづであり、compensation ratioを小さくしていつた場合にこの効果が残つてくるものと考えられる。

ここではcompensation ratioが小さくて無視出来る場合を考え、pair model のもとではbulkな緩和の濃度依存性がどうなるかをしらべる。pair model とは、与えられたドナー濃度N_dにおいてすべてのドナー電子は隣接するドナー電子との重なりの結果として対(pair)を形成しておりしたがつてN_d 個のドナーの系を$N_d/2$ 個のドナー対の集合とみなすことにある。ここで個々のドナー対の軸の長さ(対をつくるドナー核相互間の距離)はrandomに分布すると仮定する。bulk な緩和時間を計算するためにまず

与えられた軸長をもつドナー対について静磁場のもとにおけるその固有状態および格子振動との相互作用によるその状態間のsingle phonon processに対応する遷移確率の表式を求める。この表式から遷移確率の軸長に対する依存性を厳密に計算するのは容易でないので遷移確率の軸長についての漸近的な性質をしらべた後、軸長に対する依存性の解析的な表現を適当なparameter を導入して仮定した上でbulk な緩和を議論する。

§ドナー対の固有状態

核間距離Rの2個のドナー原子よりなるドナー対を考える。ドナー原子の核の運動は母体結晶の格子振動に寄与すると考えれば、2個のドナー電子と核スピンの静磁場のもとにおける全Hamiltonianは

$$\mathcal{H}=H_e+H_N+H_{eN} \tag{5}$$

とおくことができ、ここにH_e, H_N, H_{eN} は

$$H_e=\sum_{i=1}^{2}\{\vec{p}_i^{\,2}/2m+V(\mathbf{r}_i)\}+V_e(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\sum_{i=1}^{2}(\hbar/2m^2c^2)\{\mathrm{grad}V(\mathbf{r}_i)\times\vec{p}_i\}\cdot\vec{S}_i$$
$$+\sum_{i=1}^{2}\beta\,H(\vec{L}_i+g_s\vec{S}_i) \tag{6}$$

$$H_N=\gamma_n\hbar\vec{H}(\vec{I}_1+\vec{I}_2) \tag{7}$$

$$H_{eN}=A(\vec{S}_1\cdot\vec{I}_1+\vec{S}_2\cdot\vec{I}_2) \tag{8}$$

で与えられ、それぞれドナー電子系、核スピンおよびドナー電子と核スピンとの超微細相互作用Hamiltonianである。(8)においてAは

$$A=\frac{8\pi}{3}g_s\beta\gamma_n\hbar|\varphi_1^{(1)}(\vec{R}_1)|^2=\frac{8\pi}{3}g_s\beta\gamma_n\hbar|\varphi_1^{(2)}(\vec{R}_2)|^2 \tag{9}$$

で与えられるものとする。$\varphi_1^{(i)}(\vec{r}_i)$ は (15) で与えられる。又$V(\vec{r}_i)$は

$$V(\vec{r}_i)=V_p(\vec{r}_i)+V\mathrm{imp}(\vec{r}_i) \tag{10}$$

で与えられ、$V_p(\vec{r}_i)$ は結晶の周期的ポテンシアル、$V\mathrm{imp}(\vec{r}_i)$は母体結晶の原子を不純物原子でおきかえたことによつて生じる通常の不純物ポテンシヤル

である。又 $V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は

$$V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{\kappa|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{11}$$

で与えられ、ここに κ は母体結晶の誘電率である。(6)において第3項はスピン軌道相互作用を表わす。この項で $V(\vec{r}_i)$ のうち $V_{imp}(\vec{r}_i)$ からの寄与は孤立したドナーの場合と同様無視しうるものと考える。(6)の第4項はドナー電子系の Zeeman 項、H_N は核スピン系の Zeeman 項である。2体問題における energy に対する相対論的補正としては spin orbit interaction のみならずいわゆる spin other orbit interaction も考慮する必要があるけれども、さしあたつて計算上の便宜のためこれを無視する。

まず H_e に関する Schrödinger 方程式をスピン軌道相互作用および Zeeman項を摂動として普通の摂動計算で解く。そのために非摂動項

$$H_{eo} = \sum_{i=1}^{2} \{ \vec{p}_i^{\,2}/2m + V_p(\vec{r}_i) + V_{imp}(\vec{r}_i) \} + V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{12}$$

に対する固有状態を知る必要がある。これに対して Heither-London 近似を行う。即ち緩和に直接寄与する triplet のみを考えると

$$H_{eo}\varphi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \epsilon_\lambda \varphi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{13}$$

$$\varphi_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi^{(1)}_{i_1}(\vec{r}_1)\varphi^{(2)}_{i_2}(\vec{r}_2) - \varphi^{(2)}_{i_2}(\vec{r}_1)\varphi^{(1)}_{i_1}(\vec{r}_2) \}。 \tag{14}$$

ここに $\varphi^{(1)}_i(\mathbf{r}_1)$ 等は Kohn-Luttinger の有効質量波動函数で

$$\begin{aligned} \varphi^{(n)}_i(\vec{r}_m) &= \int A_i(\vec{k})\,\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_m - \vec{R}_m)\,d\vec{k} \\ &= \sum_j \alpha^j_i \int A^{(j)}(\vec{k})\,\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_m - \vec{R}_m)\,d\vec{k} \end{aligned} \tag{15}$$

で表わされる[7]。$\phi_{0\vec{k}}(\vec{r})$ は lowest conduction band での Bloch function を表わす。$A_i(\vec{k})$ は $\varphi^{(n)}_i(\vec{r}_m)$ を Bloch函数の重ね合せで表わす場合の weighting function でありよく知られた有効質量方程式を解くことによつて求められる。λ は (i_1, i_2) の組を表す。(15) を用いると

$$\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\int d\vec{k}\int d\vec{k}'\,A_{i_1}(\vec{k})A_{i_2}(\vec{k}')\{\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_1')\,\phi_{0\vec{k}'}(\vec{r}_2')$$
$$-\phi_{0\vec{k}'}(\vec{r}_1')\,\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_2')\,e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}\} \quad (16)$$

$$\vec{R}=\vec{R}_2-\vec{R}_1 \quad , \quad \vec{r}_i'=\vec{r}_i-\vec{R}_i \quad 。$$

Spin orbitals を

$$\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)u(m) \qquad m=1,0,-1 \qquad (17)$$

で表わす。u(m)は1電子スピン波動函数をα，βとして

$$u(1)=\alpha(1)\,\alpha(2) \quad , \quad u(-1)=\beta(1)\,\beta(2)$$
$$u(0)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2)\} \quad 。 \qquad (18)$$

(17) を base にして

$$H_{e0}+\sum_{i=1}^{2}(\hbar/2m^2c^2)\{\mathrm{grad}V(\vec{r}_i)\times\vec{p}_i\}\cdot\vec{S}_i=H_{e0}+H_{s-o} \qquad (19)$$

の固有函数をH_{s-o}に関して1次まで計算すると

$$\varphi_{\lambda}^{m}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\varphi_{\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\,u(m)+$$
$$\int d\vec{k}\int d\vec{k}'\,A_{i_1}^{*}(\vec{k})A_{i_2}(\vec{k}')\frac{1}{2}\sum_{m\,m'}{}'\frac{\langle\{\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}_1')\phi_{n\vec{k}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}_1'-R_0)\,\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)\}u(m')}{\varepsilon_{00}\vec{R}\vec{k}'-\varepsilon_{nn'\vec{k}\vec{k}'}}$$
$$\times\frac{|H_{s-o}|\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_1')\,\phi_{0\vec{k}'}(\vec{r}_2')-\phi_{0\vec{k}'}(\vec{r}_1'-\vec{R}_0)\phi_{0\vec{k}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)\}u(m)\rangle}{}\times\frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$\{\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}_1')\,\phi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}_1'-\vec{R}_0)\,\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)\}u(m') \qquad (20)$$

ここでΣ'は$\varepsilon_{00\vec{k}\vec{k}'}-\varepsilon_{nn'\vec{k}\vec{k}'}=0$なる場合を除くことを意味する。ここに$\varepsilon_{nn'\vec{k}\vec{k}'}$は

$$\varepsilon_{nn'\vec{K}\vec{K}'}=<\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_1')\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_1')\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_2')\,|H_{eo}|\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_1')\times$$

$$\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_1')\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_2')> \qquad (21)$$

で与えられる。H_{s-o}において

$$\vec{S}=\vec{S}_1+\vec{S}_2\ ,\quad \vec{S}'=\vec{S}_1-\vec{S}_2 \qquad (22)$$

により$\vec{S}$，$\vec{S}$を定義すれば

$$\vec{S}_1=\frac{1}{2}(\vec{S}+\vec{S}')\quad ,\quad \vec{S}_2=\frac{1}{2}(\vec{S}-\vec{S}') \qquad (23)$$

となり、$\vec{S}'$ 行例要素は消えてしまうので

$$\vec{S}_1=\vec{S}_2=\frac{1}{2}\vec{S} \qquad (24)$$

とおいてさしつかえない。したがつて

$$H_{s-o}=\vec{h}_{s-o}\cdot\vec{S} \qquad (25)$$

によりスピンに依存しない量$\vec{h}_{s-o}$を定義することができる。(25)を用いれば

$$\varphi_\lambda^m(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\varphi_\lambda(\vec{r}_1,\vec{r}_2)u(m)+\sum_{m'}\triangle\vec{\varphi}_\lambda(\vec{r}_1,\vec{r}_2)<m'|\vec{S}|m>u(m') \qquad (26)$$

$$\triangle\vec{\varphi}_\lambda(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{2}\int d\vec{K}\int d\vec{K}'A^*_{i_1}(\vec{K})A_{i_2}(\vec{K}')\times$$

$$\frac{<\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_1')\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_1'-\vec{R}_0)\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)|\vec{h}_{s-o}|\phi_{o\vec{K}}(\vec{r}_1')\phi_{o\vec{K}'}(\vec{r}_2')-\phi_{o\vec{K}'}(\vec{r}_1'-\vec{R}_0)\phi_{o\vec{K}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)}{\varepsilon_{oo\vec{R}\vec{K}'}-\varepsilon_{nn'\vec{K}\vec{K}'}}$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_1')\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_2')-\phi_{n'\vec{K}'}(\vec{r}_1'-\vec{R}_0)\phi_{n\vec{K}}(\vec{r}_2'+\vec{R}_0)\} \qquad (27)$$

と表わすことができる。又エネルギー固有値は

$$\varepsilon_\lambda^m = \varepsilon_\lambda + \frac{m}{2}\int d\vec{K}\int d\vec{K'}\, A_{i_1}^*(\vec{K}) A_{i_2}(\vec{K'}) \times$$
$$< \phi_{0\vec{K}}(\vec{r_1'})\phi_{0\vec{K'}}(\vec{r_2'}) - \phi_{0\vec{K}}(\vec{r_1'}-\vec{R}_0)\phi_{0\vec{K}}(\vec{r_2'}+\vec{R}_0) | h^Z_{S-O} | \phi_{0\vec{K}}(\vec{r_1'})\phi_{0\vec{K'}}(\vec{r_2'})$$
$$- \phi_{0\vec{K'}}(\vec{r_1'}-\vec{R}_0)\,\phi_{0\vec{K}}(\vec{r_2'}+\vec{R}_0) > \qquad (28)$$

となる。

次に固有函数 $\varphi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2})$ を base にして Hamiltonian H_e に対する Schrödinger 方程式

$$H_e \Phi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = E_\lambda^m \Phi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \qquad (29)$$

を Zeeman 項

$$H' = \sum_{i=1}^{2} \beta \vec{H}(\vec{L}_i + g_S \vec{S}_i) \qquad (30)$$

に関して1次まで計算すれば

$$\Phi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \varphi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2}) + \sum_{\lambda' m'}' \frac{<\varphi_{\lambda'}^{m'} | H' | \varphi_\lambda^m>}{\varepsilon_\lambda^{m'} - \varepsilon_{\lambda'}^{m'}} \varphi_{\lambda'}^{m'} \qquad (31)$$

$$E_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^m + <\varphi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2}) | H' | \varphi_\lambda^m(\vec{r_1}, \vec{r_2})> \qquad (32)$$

と表わせる。以上のとりあつかいでは Heitler—London 近似における磁気量子数が、H_{S-O} によつて異る磁気量子数の状態が混合される結果、厳密に良い量子数ではなくなるけれども H_{S-O} の摂動が弱くてほど良い量子数として保持されると考えた。

E_λ^m を explicit に計算すれば H_{S-O} に関して2次以上を無視して

$$E_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^m + \beta \vec{H} <\varphi_\lambda | \vec{L} | \varphi_\lambda> + \beta \vec{H} \cdot \tilde{g} \cdot <m | \vec{S} | m> \qquad (33)$$

$$\tilde{g} = g_S \tilde{I} + <\varphi_\lambda | \vec{L} | : \Delta\vec{\varphi}_\lambda> + <\Delta\vec{\varphi}_\lambda : \vec{L} | \varphi_\lambda> \quad . \qquad (34)$$

ここに $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, $\tilde{I}$ は unit tensor で、 $\tilde{g}$ はドナー対の g tensor を表わし (: は tensor product を表わし) そして $\alpha\beta$ 成分は

$$g_{\alpha\beta}=g_S\delta_{\alpha\beta}+<\varphi_\lambda|L_\alpha|\Delta\varphi_\lambda^\beta>+<\Delta\varphi_\lambda^\alpha|L_\beta|\varphi_\lambda>$$

で与えられる。(14) および (27)を用いていくらかの計算を行えば$\tilde{g}$は次の如く表わされることがわかる，

$$\tilde{g}=\sum_j\alpha_1^{(j)^2}\left[\tilde{g}^{(j)}+\frac{1}{2}\{\tilde{g}_1^{(j)}(\vec{R}_0)+\tilde{g}_1^{(j)}(-\vec{R}_0)\}+\sum_n\alpha_1^{(n)^2}\frac{1}{2}\{\tilde{g}_n^{(j)}(\vec{R}_0)+\tilde{g}_n^{(j)}(-\vec{R}_0)\}\right] \tag{35}$$

$$\tilde{g}^{(j)}\equiv g_S\tilde{1}+\int d\vec{k}\int d\vec{k}'A^{(j)}(\vec{k})A^{(j)}(\vec{k}')\sum_n'\Big\{\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}'}-\varepsilon_{n\vec{k}'}}\vec{l}(o\vec{k};n\vec{k}'):\vec{h}(n\vec{k}';o\vec{k}')$$
$$+\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}}-\varepsilon_{n\vec{k}}}\vec{h}(o\vec{k};n\vec{k}):\vec{l}(n\vec{k};o\vec{k}')\Big\} \tag{36}$$

$$\tilde{g}_1^{(j)}(\pm\vec{R}_0)\equiv\int d\vec{k}\int d\vec{k}'A^{(j)*}(\vec{k})A^{(j)}(\vec{k}')\sum_n'\Big\{\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}}-\varepsilon_{n\vec{k}'}}\vec{l}(o\vec{k};n\vec{k}'):\vec{h}(n\vec{k}';o\vec{k}')$$
$$+\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}}-\varepsilon_{n\vec{k}}}\vec{h}(o\vec{k};n\vec{k}):\vec{l}(n\vec{k};o\vec{k}')\Big\}e^{\pm i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_0} \tag{37}$$

$$\tilde{g}_n^{(j)}(\pm\vec{R}_0)\equiv\int d\vec{k}\int d\vec{k}'A^{(j)*}(\vec{k})A^{(j)}(k')\sum_n'\Big\{\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}}-\varepsilon_{n\vec{k}'}}\vec{l}(o\vec{k};n\vec{k}):\vec{h}(n\vec{k}';ok')$$
$$+\frac{1}{\varepsilon_{o\vec{k}}-\varepsilon_{n\vec{k}}}\vec{h}(o\vec{k};n\vec{k}):\vec{l}(n\vec{k};o\vec{k}')\Big\}\int d\vec{k}''|A^{(n)}(k'')|^2\times$$
$$\{e^{\pm i(\vec{k}-\vec{k}'')\vec{R}_0}+e^{\pm i(\vec{k}'-\vec{k}'')\vec{R}_0}\} \tag{38}$$

ここに

$$\vec{l}(n\vec{k};n'\vec{k}')\equiv<\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|\vec{l}|\phi_{n'\vec{k}'}(\vec{r})>,\ \vec{h}(n\vec{k};n'\vec{k}')\equiv<\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|\vec{h}_{s-o}|\phi_{n'\vec{k}'}(\vec{r})> \tag{39}$$

で、$\vec{l}$および$\vec{h}_{s-o}\cdot\vec{S}$($\vec{S}$ をｉ電子スピンを表わすものとして) はそれぞれ孤立したドナー電子の角運動量およびスピン軌道相互作用を表わす。

$\tilde{g}$のうちで

$$\sum_j\alpha_1^{(j)^2}\tilde{g}^{(j)} \tag{40}$$

は孤立したドナー電子の g tensorを表わし$\tilde{g}_1^{(j)}(\pm\vec{R}_0)$ および$\tilde{g}_n^{(j)}(\pm\vec{R}_0)$が 2 個のドナー電子の波動函数の重なりによる g tensor への寄与を表わす。

次に全Hamiltonian(5)について考える。H_N については

$$H_N(i)\phi_{M_i}(i) = r_n \hbar M_i H \phi_{M_i}(i) \qquad (i=1,2) \tag{41}$$

とおくと

$$\begin{aligned} &H_N\phi_M(1,2) = E_M\phi_M(1,2) \\ &\phi_M = \phi_{M_1}(1)\ \phi_{M_2}(2)\ , \\ &E_M = r_n\hbar(M_1+M_2)\,H = r_n\hbar MH \end{aligned} \tag{42}$$

がえられる。(29) および (42) から

$$\begin{aligned} (H_e+H_N)\Phi_\lambda^m(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\phi_M(1,2) &= E_{\lambda mM}\,\Phi_\lambda^m(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\phi_M(1,2) \\ E_{\lambda mM} &= E_\lambda^m + E_M \end{aligned} \tag{43}$$

がえられる。H' , $H_N \gg H_{eN}$ の場合には

$$(H_e+H_N+H_{eN})\Phi(\lambda,m,M) = E(\lambda,m,M)\Phi(\lambda,m,M) \tag{44}$$

とおくことができて (23) およびそれと同様の関係式

$$\vec{I}_1 = \frac{1}{2}(\vec{I}+\vec{I}')\ , \quad \vec{I}_2 = \frac{1}{2}(\vec{I}-\vec{I}') \tag{45}$$

を用いて $\Phi(\lambda,m,M)$ および $E(\lambda,m,M)$ を H_{eN} に関して1次まで計算すれば

$$\Phi(\lambda,m,M) = \Phi_\lambda^m(\vec{r}_1\ ,\ \vec{r}_2)\phi_M(1,2) \tag{46}$$

$$E(\lambda,m,M) = E_\lambda^m + E_M + \frac{1}{2}AmM \tag{47}$$

となることが示される。(47) より磁場 $\vec{H}$ をZ方向にとりドナー電子スピンと核スピンの固有状態の間の $\triangle m=1$, $\triangle M=0$ なる遷移に対応するエネルギー差は

$$\triangle E = g_{zz}\beta H + \frac{1}{2}AM \tag{48}$$

で与えられることが示される。これはg factorの値のちがいを除いてSlichter[11] の与えた表式と一致しphosphorus donorの場合M＝1,0,－1に対応して3本の吸収線が生じることおよび線間の間隔が$\frac{1}{2}$Aとなることを示している。

ここでH_{eN}として

$$H_{eN}=A(\vec{S}_1\cdot\vec{I}_1+\vec{S}_2\cdot\vec{I}_2)$$

ととったことについての注意をつけ加えておく。ドナー電子の対を考えるにあたつてここではHeitler-London 近似のもとに計算をすすめたが、これはいわばhomopolar な対に対応しておりしたがつて2個のドナー電子の超微細相互作用定数は等しいとおけるけれども、実際はこの外に空間的なポテンシアルの相違等のために2個の電子振動数が一方の核の方に偏つたいわばpolar pairの可能性も考えられる。この場合には

$$H_{eN}=A\vec{S}_1\cdot\vec{I}_1+B\vec{S}_2\cdot\vec{I}_2\quad(A\neq B)$$

となり波動函数の偏りぐあいでA，Bの相対的な大きさが決定される。これを$\vec{S}$であらわせば（$\vec{S}'$部分は寄与しないので）

$$H_{eN}=\frac{1}{2}\vec{S}(A\vec{I}_1+B\vec{I}_2)$$

となりこの固有値を求めると結局A，Bの相対的な大きさに対応して吸収線はA=B の場合の3本の吸収線の内外に分布することが考えられる。勿論これらの吸収線の強度はpolar pair の存在確率の大きさによつて決まる。

§　ドナー対の固有状態間の遷移確率

ドナー対および結晶格子系の全Hamiltonianを

$$\mathscr{H}=H_e+H_{eN}+H_N+H_L+H_{eL}\tag{49}$$

で表わす。ここに

$$H_e+H_{eN}+H_N$$

は前節で議論したもので、H_L は格子系、H_{eL} はドナー電子と格子振動との相互作用Hamiltonianを表わす。H_L は phonon operator で表わされ H_{eL}としてはドナー対の各電子と格子振動との相互作用Hamiltonian の和を用いる。

Hamiltonian (49)から電子運動と格子振動に対する断熱近似のもとではドナー対の固有状態（m,M）から固有状態（m′ ,M）への遷移確率は

$$W_{m\to m'} = (2\pi/\hbar)\,|<\Phi(\lambda,m',M)\Psi_{n'}|H_{eL}|\Phi(\lambda,m,M)\Psi_n>|^2\times$$

$$\rho(E_{m'}-E_m) \qquad (50)$$

で与えられることが示される。[13] ここに $\rho(\hbar\omega)$ は格子振動 (phonon) の状態密度を表わし、Ψ_n は格子系の波動函数で対応するエネルギーを E_n で表わせば (50) においてm , n′ は

$$E_{n'} - E_n = E_{\lambda mM} - E_{\lambda m'M} \qquad (51)$$

を満すべきものである。(50) に対応する過程はH_{eL}の性質（(58) により定義される）から (51) に相当するエネルギーをもつphonon 1個の吸収あるいは放出の過程即ちsingle phonon processを表わす。(50) においてH_{eL}がスピン演算子とは独立のものであるにも拘わらず行列要素が消えないのは量子数mで指定されるドナー対の状態にはスピン軌道相互作用の結果mの値の異る状態が混合されてくることによるのである。（(26) より明らかなようにm′ − m=±1 ）

(31) を用いてH′に関して2次の項を省略すれば

$$<\Phi(\lambda,m',M)\Psi_{n'}|H_{eL}|\Phi(\lambda,m,M)\Psi_n>$$

$$=<\varphi_\lambda^{m'}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_\lambda^{m}\Psi_n>+$$

$$+\sum_{\lambda' m''}{}' \frac{1}{\varepsilon_\lambda^{m}-\varepsilon_{\lambda'}^{m''}}<\varphi_\lambda^{m'}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda'}^{m''}\Psi_n><\varphi_{\lambda'}^{m''}|H'|\varphi_\lambda^{m}>$$

$$+\sum_{\lambda' m''}{}' \frac{1}{\varepsilon_\lambda^{m'}-\varepsilon_{\lambda'}^{m''}}<\varphi_\lambda^{m'}|H'|\varphi_{\lambda'}^{m''}><\varphi_{\lambda'}^{m''}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_\lambda^{m}\Psi_n> \qquad (52)$$

がえられる。ここでλは($i_1=1$,$i_2=1$)の組即ちvalley orbit splitした準位のうち基底状態にあるドナー波動函数の組を表わし、λ'は(i_1,i_2)がともに1ではないような組を表わすものとする。(52)において第1項は(26)により

$$
\begin{aligned}
&<\varphi_{\lambda}^{m'}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda}^{m}\Psi_{n}> \\
&\quad =<m'|S_{\alpha}|m>\{<\triangle\varphi_{\lambda}^{\alpha}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda}\Psi_{n}>+<\varphi_{\lambda}\Psi_{n'}|H_{eL}|\triangle\varphi_{\lambda}^{\alpha}\Psi_{n}>\} \\
&\qquad +<m'|S_{\alpha}\cdot S_{\beta}|m><\triangle\varphi_{\lambda}^{\alpha}\Psi_{n'}|H_{eL}|\triangle\varphi_{\lambda}^{\beta}\Psi_{n}>
\end{aligned}
\tag{53}
$$

となる。このうち第2項はスピン軌道相互作用に関して高次のものとして省略し、第1項は(27)を見てわかるようにH_{eL}を異なるバンドにあるBloch 函数ではさんだものになりこれらの寄与は小さいとして無視する。(52)の第2項のm″に関する和でm″＝m,第3項でm″＝m′の項はともにH_{S-O}に関して2次の表式を与えることが示されるので、第2項でm″＝m′,第3項でm″＝mの項からの寄与のみを考える。さらにvalley orbit splittingにくらべてスピン軌道相互作用は小さいものと考えられ

$$
\varepsilon_{\lambda}^{m}-\varepsilon_{\lambda'}^{m'}\simeq\varepsilon_{\lambda}-\varepsilon_{\lambda'}\ ,\quad \varepsilon_{\lambda}^{m'}-\varepsilon_{\lambda'}^{m}\simeq\varepsilon_{\lambda}-\varepsilon_{\lambda'}
\tag{54}
$$

と近似すれば

$$
\begin{aligned}
&<\Phi(\lambda,m',M)\Psi_{n'}|H_{eL}|\Phi(\lambda,m,M)\Psi_{n}> \\
&=\sum_{\lambda'}{}'\frac{1}{\varepsilon_{\lambda}-\varepsilon_{\lambda'}}[<\varphi_{\lambda}^{m'}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda'}^{m'}\Psi_{n}><\varphi_{\lambda'}^{m'}|H'|\varphi_{\lambda}^{m}> \\
&\qquad +<\varphi_{\lambda}^{m'}|H'|\varphi_{\lambda'}^{m}><\varphi_{\lambda'}^{m}\Psi_{n'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda}^{m}\Psi_{n}>]
\end{aligned}
\tag{55}
$$

となる。(26)を用いて、H'およびH_{S-O}に関してそれぞれ2次以上の寄与を無視すれば

$$
\begin{aligned}
&<\Phi(\lambda,m',M)\Psi_{n'}|H_{eL}|\Phi(\lambda,m,M)\Psi_{n}> \\
&=\sum_{\lambda'}{}'\frac{1}{\varepsilon_{\lambda}-\varepsilon_{\lambda'}}\beta\vec{H}<m'|S_{\alpha}|m><\Psi_{n'}[<\varphi_{\lambda}|H_{eL}|\varphi_{\lambda'}>\{<\varphi_{\lambda'}|\vec{L}|\triangle\varphi_{\lambda}^{\alpha}>
\end{aligned}
$$

$$+\langle\triangle\varphi^{\alpha}_{\lambda'}|\vec{L}|\varphi_{\lambda}\rangle\}+\{\langle\varphi_{\lambda}|\vec{L}|\triangle\varphi^{\alpha}_{\lambda'}\rangle+\langle\triangle\varphi^{\alpha}_{\lambda}\vec{L}|\varphi_{\lambda'}\rangle\}\langle\varphi_{\lambda'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda}\rangle]\psi_n\rangle \tag{56}$$

がえられる。

g tensarの場合と同様にして

$$\langle\varphi_{\lambda}|\vec{L}|\triangle\varphi^{\alpha}_{\lambda'}\rangle+\langle\triangle\varphi^{\alpha}_{\lambda}\vec{L}|\varphi_{\lambda'}\rangle$$
$$=\frac{1}{2}\Big[\sum_m \alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\{\delta_{1\cdot j}(\tilde{g}^{(m)}-g_S\tilde{I}+\tilde{g}_1^{(m)}(\vec{R}_0))_{\alpha}-\sum_n\alpha_i^{(n)}\alpha_j^{(n)}(\tilde{g}_n^{(m)}(-\vec{R}_0))_{\alpha}\}$$
$$+\sum_m\alpha_i^{(m)}\alpha_j^{(m)}\{\delta_{1\cdot i}(\tilde{g}^{(m)}-g_S\tilde{I}+\tilde{g}_1^{(m)}(-\vec{R}_0))_{\alpha}-\sum_n\alpha_i^{(n)}\alpha_i^{(n)}(\tilde{g}_n^{(m)}(\vec{R}_0))_{\alpha}\}\Big] \tag{57}$$

がえられる。ここに$(\tilde{g})_{\alpha}$ はベクトルでそのβ成分が$g_{\beta\alpha}$なることを意味する

この節のはじめに述べたように

$$H_{eL}=H_{eL}(\vec{r}_1)+H_{eL}(\vec{r}_2) \tag{58}$$

ととる。ここに$H_{eL}(\vec{r}_i)$は各電子が独立に存在する場合の格子振動との相互作用Hamiltonianで

$$H_{eL}(\vec{r}_i)=\sum_{q\cdot t}h_{qt}(\vec{r}_i)$$
$$h_{q\cdot t}(\vec{r}_i)=[\vec{e}_t(\vec{q})a_{qt}e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}+c.c]\cdot \mathrm{grad}\ V_p(\vec{r}_i), \tag{59}$$
$$=[\vec{e}_t(\vec{q})a_{qt}e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'_i}e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i}+C\cdot C]\cdot\mathrm{grad}\ V_p(\vec{r}_i)$$

で与えられる。[3] (15), (16), (58)および (59)からいくらかの計算の結果

$$\langle\varphi_{\lambda'}|H_{eL}|\varphi_{\lambda}\rangle$$
$$=\frac{1}{2}\sum_{q\cdot t}a_{qt}[\vec{q}]+\frac{1}{2}\sum_{q\cdot t}a^*_{qt}[-\vec{q}] \tag{60}$$
$$[\vec{q}]=\delta_{1\cdot j}\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\int d\vec{K}\int d\vec{K}'A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}$$
$$+\delta_{1\cdot i}\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_j^{(m)}\int d\vec{K}\int d\vec{K}'A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}$$
$$+\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\int d\vec{K}\int d\vec{K}'A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')\{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}e^{i(\vec{K}-\vec{K}')\vec{R}_0}\delta_{1\cdot j}$$
$$-\int d\vec{K}''A_j^*(\vec{K}'')A_1(\vec{K}'')(e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}e^{i(\vec{K}'-\vec{K}'')\vec{R}_0}+e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}e^{i(\vec{K}-\vec{K}'')\vec{R}_0})\}$$

$$+\sum_m \alpha_1^{(m)}\alpha_j^{(m)}\int d\vec{K}\int d\vec{K}' A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')\{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}e^{-i(\vec{K}-\vec{K}')\vec{R}_0}\delta_{1,i}$$

$$-\int d\vec{K}'' A_i^*(\vec{K}'')A_1(\vec{K}'')(e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}e^{-i(\vec{K}-\vec{K}'')\vec{R}_0}+e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}e^{-i(\vec{K}-\vec{K}'')\vec{R}_0})\} \tag{61}$$

がえられる。ここに

$$h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')\equiv\vec{e}_t(\vec{q})<\phi_{0\vec{K}}(r)|e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\cdot\mathrm{grad}\ V_{p(\vec{r})}|\phi_{0\vec{K}(\vec{r})}>。 \tag{62}$$

文献(3)において用いられた表式

$$\int d\vec{K}\int d\vec{K}' A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')$$

$$=[i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot(\Xi_d\tilde{1}+\Xi_u\tilde{U}^{(m)})\cdot\vec{q}]f^{(m)}(\vec{q})$$

および近似

$$f^{(m)}(\vec{q})\rightarrow f(q)$$

を使えば

$$\sum_m \alpha_i^{(m)}\alpha_1^{(m)}\int d\vec{K}\int d\vec{K}' A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')$$

$$=(\Xi_u/3)f(q)[i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\tilde{D}_i\cdot\vec{q}] \tag{63}$$

と表わすことができる。テンソル$\tilde{D}_i$ および f(q) については文献(3)を参照されたい。Ξ_αおよびΞ_uはそれぞれ電子と格子の isotropic dilation および uniaxial strain との結合の強さを表わす定数である。(63) を用いれば

$$[\vec{q}]=\delta_{1,j}\{(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\tilde{D}_i\cdot\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}-\sum_m\alpha_i^{(m)}\alpha_1^{(m)}h^{(m)}(\vec{q};\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}\}$$

$$+\delta_{1,i}\{(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\tilde{D}_j\cdot\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}-\sum_m\alpha_j^{(m)}\alpha_1^{(m)}h^{(m)}(\vec{q};-\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}\}$$

$$-\sum_m\alpha_i^{(m)}\alpha_1^{(m)}\sum_n\alpha_j^{(n)}\alpha_1^{(n)}h_n^{(m)}(\vec{q};\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}-\sum_m\alpha_j^{(m)}\alpha_1^{(m)}\sum_n\alpha_i^{(n)}\alpha_1^{(n)}h_n^{(m)}(\vec{q};-\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2} \tag{64}$$

$$h^{(m)}(\vec{q};\pm\vec{R}_0)=\int d\vec{K}\int d\vec{K}' A^{(m)*}(\vec{K})A^{(m)}(\vec{K}')h_t(\vec{q},\vec{K},\vec{K}')e^{\pm i(\vec{K}-\vec{K}')\vec{R}_0} \tag{65}$$

$$h_n^{(m)}(\vec{q};\pm\vec{R}_0)=\int d\vec{k}\int d\vec{k}' A^{(m)*}(\vec{k})A^{(m)}(\vec{k}')h_t(\vec{q},\vec{k},\vec{k}')\int d\vec{k}''|A^{(n)}(\vec{k}'')|^2 \times .$$

$$(e^{\pm i(\vec{k}'-\vec{k}'')R_0}+e^{\pm i\vec{q}\cdot\vec{R}_0}\;e^{\pm i(\vec{k}-\vec{k}'')\vec{R}_0}) \tag{66}$$

と表わすことができる。(56), (57), (60) および (66) を用いて行列要素の Hermite 性を考慮して若干の計算を行えば

$$<\Phi(\lambda,m',M)\Psi_{n''}|H_{eL}|\Phi(\lambda,m,M)\Psi_n>$$

$$=\beta\vec{H}<m'|S_\alpha|m><\Psi_{n'}|\frac{1}{2}\sum_{q\cdot t}\sum_{\lambda'}{}'\frac{1}{\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'}}[a_{qt}\{[\vec{q},\vec{R}_0]$$

$$+[-\vec{q},\vec{R}_0]^*\}+a^*_{qt}\{[-\vec{q},\vec{R}_0]+[\vec{q},\vec{R}_0]^*\}]|\Psi_m> \tag{67}$$

$$[\vec{q},\vec{R}_0]=\frac{1}{2}\{\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\delta_{1\cdot j}(\widetilde{g}^{(m)}-g_S\widetilde{1})_\alpha(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\widetilde{D}_i\cdot\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}$$

$$+\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_j^{(m)}\delta_{1\cdot i}(\widetilde{g}^{(m)}-g_S\widetilde{1})_\alpha(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\widetilde{D}_j\cdot q)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2}\}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\{\delta_{1\cdot j}(\widetilde{g}_1^{(m)}(\vec{R}_0)+\widetilde{g}_1^{(m)}(-\vec{R}_0))_\alpha-\sum_n\alpha_1^{(n)}\alpha_j^{(n)}(\widetilde{g}_n^{(m)}(\vec{R}_0)+\widetilde{g}_n^{(m)}(-\vec{R}_0))_\alpha\}$$

$$\times\{\delta_{1\cdot j}(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\widetilde{D}_i\cdot\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}+\delta_{1\cdot i}(\Xi_u/3)f(q)(i\vec{e}_t(\vec{q})\cdot\widetilde{D}_j\cdot\vec{q})\}$$

$$-\{\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\delta_{1\cdot j}(\widetilde{g}^{(m)}-g_S\widetilde{1})_\alpha+\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_j^{(m)}\delta_{1\cdot j}(\widetilde{g}^{(m)}-g_S\widetilde{1})_\alpha\}\times$$

$$\times[\sum_m\alpha_1^{(m)}\alpha_i^{(m)}\{\delta_{1\cdot j}(h^{(m)}(\vec{q};-\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_1}+h^{(m)}(\vec{q};\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2})$$

$$+\sum_n\alpha_1^{(n)}\alpha_j^{(n)}(h_n^{(m)}(\vec{q};\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}+h_n^{(m)}(\vec{q};-\vec{R}_0)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_2})\}] \tag{68}$$

がえられる。但しここで $\widetilde{g}_1^{(m)}(\pm\vec{R}_0)$ および $\widetilde{g}_n^{(m)}(\pm\vec{R}_0)$ と $h^{(m)}(\vec{q};\pm R_0)$ および $h_n^{(m)}(\vec{q};\pm\vec{R}_0)$ との積からの寄与を高次のものとして無視した。R_0 が大きくなると $\widetilde{g}_1^{(m)}(\pm\vec{R}_0)$, $\widetilde{g}_n^{(m)}(\pm\vec{R}_0)$, $h^{(m)}(\vec{q};\pm\vec{R}_0)$ および $h_n^{(m)}(\vec{q};\vec{R}_0)$ はそれぞれの被積分項が激しく振動する結果消えるものと考えられ、さらにこの場合

$$\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'}\to 2\varepsilon_0-\varepsilon_i-\varepsilon_j$$

なることを考慮すれば (67) は孤立したドナー電子の遷移の行列要素と本質的に同じものになることがわかる。次節では $W_{m\to m'}$ の R依存性を現象論的に仮定して、ドナー対の集りの緩和をstochastic に取りあつかう。

§　独立なドナー対の集合のスピン格子緩和

ドナー濃度を N_d であらわせば単位体積内でこの N_d 個のドナーがつくる対の数は $N_d/2$ 個であり、これらの対の R_o の大きさはまちまちでここでは R_o の大きさに関する対の分布は random で Poisson 分布から導くことができるものとする。これらの対はそれぞれが独立に1重項状態か三重項状態にしかるべき確率で存在しており、三重項状態にあるものは静磁場のもとで非平衡な初期条件から前節で議論した遷移確率でもつてスピン格子緩和を行う。

いま $N_d/2$ 個のドナー対に番号 $(i=1,2,\cdots,N_d/2)$ をつけてi番目のドナー対が時刻tに固有状態m $(m=1,0,-1)$ にある確率を $p(i,t;m)$ で表わせば，$p(i,t;m)$ の時間変化は次の rate equation によつてきめられる。

$$\frac{d}{dt}p(i,t;1)=W_{0\to 1}(\vec{R}_i)p(i,t;o)-W_{1\to 0}(\vec{R}i)p(i,t;1)\text{。}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}p(i,t;o)&=W_{1\to 0}(\vec{R}_i)p(i,t;1)+W_{-1\to 0}(\vec{R}_i)p(i,t;-1)\\&\quad-W_{0\to 1}(\vec{R}_i)p(i,t;o)-W_{0\to 1}(\vec{R}_i)p(i,t;o),\end{aligned}\tag{69}$$

$$\frac{d}{dt}p(i,t;-1)=W_{0\to 1}(\vec{R}_i)p(i,t;0)-W_{-1\to 0}(\vec{R}_i)p(i,t;-1)\text{。}$$

系全体の magnetic polorizotion は

$$\sum_{i=1}^{N_d/2}p(i,t;1)-\sum_{i=1}^{N_d/2}p(i,t;-1)\tag{70}$$

で与えられるのでこの時間変化をしるためには

$$p(t;m)\equiv\sum_{i=1}^{N_d/2}p(i,t;m)\tag{71}$$

の時間変化をしらべる必要がある。(69)より

$$\frac{d}{dt}p(t;1)=\sum_{i=1}^{N_d/2}\{W_{0\to1}(\vec{R}_i)p(i,t:0)-W_{1\to0}(\vec{R}_i)p(i,t;1)\},$$

$$\frac{d}{dt}p(t;o)=\sum_{i=1}^{N_d/2}\{W_{1\to0}(\vec{R}_i)p(i,t;1)+W_{-1\to0}(\vec{R}_i)p(i,t;-1)$$

$$-W_{0\to1}(\vec{R}_i)p(i,t:0)-W_{0\to1}(\vec{R}_i)p(i,t:0)\},\quad(72)$$

$$\frac{d}{dt}p(ti-1)=\sum_{i=1}^{N_d/2}\{W_{0\to-1}(\vec{R}_i)p(i,t:0)-W_{-1\to0}(\vec{R}_i)p(i,t;-1)\}。$$

(72) を厳密に解くことはできないのでドナーの緩和時間が比較的長い事実を考慮して緩和の問題で rate equationを解く際に用いられる近似方法[14]により (72) の右辺を

$$\sum_i W_{0\to1}(\vec{R}_i)p(i,t;0)\to\frac{\sum_i W_{0\to1}(\vec{R}_i)p(i,t=\infty;0)}{\sum_i p(i,t=\infty;0)}\sum_i p(i,t:0)$$

$$\equiv W_{0\to1}p(t;0)\quad(73)$$

にしたがつてかきかえると

$$\frac{d}{dt}p(t;1)=W_{0\to1}p(t:0)-W_{1\to0}p(t;1)$$

$$\frac{d}{dt}p(t;0)=W_{1\to0}p(t;1)+W_{-1\to0}p(t;-1)$$

$$-W_{0\to1}p(t:0)-W_{0\to-1}p(t;0)\quad(74)$$

$$\frac{d}{dt}p(t;-1)=W_{0\to-1}p(t;0)-W_{-1\to0}p(t;-1)$$

がえられる。ここに$W_{m\to m'}$は (73)の $W_{0\to1}$ と同様にして定義される。(74) は系全体があたかも一様な三準位系として緩和するという意味をもつているここで考えている modelでは遷移確率をもつたドナー対が相互に独立に分布しているので細くみれば空間的に緩和の様相が一様でないはづであるけれども (74) はこれを平均化したものになつている。観測そのものは一様なsingle cxponential decayを示しているが、ここで行つた単なる計算上の平均化でなしにドナー対の間の相互作用が空間的に一様な時間変化をする

ような方向に現実に作用しているかもしれない。この点については後で又簡単にふれることにする。

(74) を解くために

$$p(t;m)=p(t=\infty;m)+C_m e^{-\rho t} \tag{75}$$

とおく。(75)を(74)に代入して $p(t=\infty;m)$ が rate equation でもつ意味を考慮すれば

$$\begin{aligned}
&(\rho-W_{1\to 0})C_1+W_{0\to 1}C_0=0\\
&W_{1\to 0}C_1+(\rho-W_{0\to 1}-W_{0\to -1})C_0+W_{-1\to 0}C_{-1}=0\\
&W_{0\to -1}C_0+(\rho-W_{-1\to 0})C_{-1}=0
\end{aligned} \tag{76}$$

がえられる。(76) が 0 ない解をもつための条件

$$\begin{vmatrix} \rho-W_{1\to 0} & W_{0\to 1} & 0 \\ W_{1\to 0} & \rho-W_{0\to 1}-W_{0\to -1} & W_{-1\to 0} \\ 0 & W_{0\to -1} & \rho-W_{-1\to 0} \end{vmatrix}=0 \tag{77}$$

から

$$\rho=\frac{1}{2}\left\{(W_{1\to 0}+W_{0\to 1}+W_{0\to -1}+W_{-1\to 0})\pm\sqrt{(W_{1\to 0}+W_{0\to 1}-W_{0\to -1}-W_{-1\to 0})^2+4W_{0\to 1}W_{0\to -1}}\right\}$$

$$\equiv\rho_0\pm\rho' \tag{78}$$

をうることができる。ρ_+, ρ_- に対応する C_m をそれぞれ $C_m^{(+)}$, $C_m^{(-)}$ とおけば

$$p(t;m)=p(t=\infty;m)+C_m^{(+)}e^{-(\rho_0+\rho')t}+C_m^{(-)}e^{-(\rho_0-\rho')t}。 \tag{79}$$

(76) および (79) より magnetic polarizatian は

$$\begin{aligned}
p(t)&=p(t;1)-p(t;-1)\\
&=p(\infty)+C^{(+)}e^{-(\rho_0+\rho')t}+C^{(-)}e^{-(\rho_0-\rho')t}
\end{aligned} \tag{80}$$

$$C^{(+)} \equiv \left(\frac{W_{0\to-1}}{\rho_0+\rho'-W_{-1\to0}} - \frac{W_{0\to1}}{\rho_0+\rho'-W_{1\to0}} \right) C_0^{(+)}$$
$$C^{(-)} \equiv \left(\frac{W_{0\to-1}}{\rho_0-\rho'-W_{-1\to0}} - \frac{W_{0\to1}}{\rho_0-\rho'-W_{1\to0}} \right) C_0^{(-)} \tag{81}$$

で与えられることが示される。この式から厳密には magnetic polarization は single exponential decay をしないことが分る。初期条件

$$p(0)-p(\infty)=C^{(+)}+C^{(-)} \tag{82}$$

を用いれば (80)は

$$p(t)-p(\infty)=\frac{1}{2}\left[\{p(0)-p(\infty)\}e^{-\rho_0 t}\,(e^{\rho' t}+e^{-\rho' t})\right.$$
$$\left.+e^{-\rho t}(e^{-\rho' t}-e^{\rho' t})(C^{(+)}-C^{(-)})\right] \tag{83}$$

とかくことができる。

ρ_0, ρ'の定義 (78) より

$$\rho_0>\rho'$$

なることは明らかであるけれども、今簡単のため ρ' は ρ_0 にくらべて充分小さいと考えるならば

$$p(t)-p(\infty)\simeq\{p(0)-p(\infty)\}e^{-\rho_0 t} \tag{84}$$

と近似することができ、magnetic palarization は $1/\rho_0$ を緩和時間とする single exponential decay をするものと考えられる。

(73)より

$$W_{m\to m'}=\frac{\sum_{i=1}^{N_d/2} W_{m\to m'}(\vec{R}_i)\,p(i,t=\infty;m)}{\sum_{i=1}^{N_d/2} p(i,t=\infty;m)} \tag{85}$$

(85) において $N_d/2$ 個のドナー対に関する和を R_i に関する連続な分布函数の重みをかけた積分でおきかえる。又 $\vec{R}_0$ の方向に関する依存性を無視して

$W_{m\to m'}(\vec{R})$ および分布函数はRだけの函数とする。ドナー対の分布函数としてはPoisson 分布を用いてえられるnearest neighbour donorの分布函数[15]

$$p(R)\,dR = 4\pi N_d R^2 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_d R^3\right) dR \tag{86}$$

を用いる。このようにして (85)を

$$W_{m\to m'} = \frac{\int W_{m\to m'}(R)\,p(R, t=\infty\,;\,m)\,p(R)\,dR}{\int p(R, t=\infty\,;\,m)\,p(R)\,dR} \tag{87}$$

とかきかえる。ここで p(R, t=∞ ; m) としては

$$p(R, t=\infty\,;\,m) = \frac{e^{-2m\mu H/kT}}{(e^{2\mu H/kT}+1+e^{-2\mu H/kT})+e^{\varepsilon_{31}(R)/kT}} \tag{88}$$

をとる。p(R, t=∞ ; m) の表式をたてるには厳密にはエネルギーに対する表式 (33) の見地に立つべきであるがここでは簡単なモデルとして裸かのg factorを用いた。又 (88) において $\varepsilon_{31}(R)$ は三重項状態と一重項状態のエネルギー差を表わすが、ここでは水素分子の値をドナーの特性でscaleしたもの[15]

$$\begin{aligned}\varepsilon_{31}(R) &= \left(\frac{m^*}{\kappa^2}\right) A_H\, e^{-B_H \left(\frac{m^*}{\kappa}\right)^3 R^3}\\ &\equiv a\, e^{-bR^3}\end{aligned} \tag{89}$$

$$A_H = 9.66\,\mathrm{eV}\,,\quad B_H = 7.84\times10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$$

m^*: 有効質量，κ : 誘電率

を用いる。 (88) で $\mu H/kT \ll 1$ なることを考慮して

$$e^{2m\mu H/kT} \simeq 1 + 2m\mu H/kT$$

と近似すれば (87)は

$$W_{m\to m'}=\frac{\int W_{m\to m'}(R)\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}p(R)\,dR}{\int\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}p(R)\,dR} \tag{90}$$

となり、これと (78) より

$$\rho_0=\frac{1}{2}\frac{\int\{W_{1\to 0}(R)+W_{0\to 1}(R)+W_{0\to -1}(R)+W_{-1\to 0}(R)\}\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}p(R)\,dR}{\int\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}p(R)\,dR} \tag{91}$$

と表わされる。(91) を計算するためには $W_{m\to m'}(R)$ の函数形を実際に知る必要があるけれども前節ではそれを具体的に求めるまでにはいたらず、ただRが大きくなるときは孤立したドナーの遷移確率と同じ形のものになることだけを知つた。ここではこのRの大きい場合の遷移確率を

$$\begin{aligned} &W_{+-} \qquad ; \qquad m<m' \\ &W_{-+} \qquad ; \qquad m>m' \end{aligned} \tag{92}$$

とおいて有限のRの値に対する $W_{m\to m'}(R)$ の函数形を次の如く2つのパラメーター α , β を導入して仮定する。

$$\begin{aligned} &W_{1\to 0}(R)=W_{0\to -1}(R)=W_{+-}(1+\alpha e^{-\beta R^3}) \\ &W_{0\to 1}(R)=W_{-1\to 0}(R)=W_{-+}(1+\alpha e^{-\beta R^3}) 。\end{aligned} \tag{93}$$

但しここで

$$\frac{W_{1\to 0}(R)}{W_{0\to 1}(R)}=\exp\{\varepsilon_{10}(R)/k_T\}\simeq\exp\{\varepsilon_{10}(R\to\infty)/k_T\}=\frac{W_{+-}}{W_{-+}} \tag{94}$$

と考えた。(91), (93) より $R^3=V$ とおいて

$$\rho_0=(W_{+-}+W_{-+})\left[1+\frac{\alpha\int\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}e^{-(N_d+\beta)V}dV}{\int\dfrac{\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}{1+3\exp\{-\varepsilon_{31}(R)/k_T\}}e^{-N_dV}\,dV}\right] \tag{95}$$

をうる。Sonder–Schweinler[15]によれば

$$\frac{e^{-\varepsilon}}{1+3e^{-\varepsilon}}=\begin{cases}\frac{1}{4}\left(1-\frac{\varepsilon}{3.7}\right) & 0<\varepsilon<3.7\\ 0 & \varepsilon>3.7\end{cases} \tag{96}$$

という近似が10%内外で成立することがわかつている。このことを用いれば(95)の積分は容易に遂行できて

$$\rho_0=(W_{+-}+W_{-+})\left[1+\alpha\frac{(N_d+b)N_d}{(N_d+b+\beta)(N_d+\beta)}\left(\frac{3.7k_T}{a}\right)^{\beta/b}\right] \tag{97}$$

をうることができる。

Honig–Stupp[6] は実験から τ_S モードの緩和率を決めるにあたつて、他の三つのモードの緩和率にくらべて τ_Sモードが支配的で、二準位系の single exponential decayの式から観測されたPopulation differenceを用いて緩和率をきめて、別の方法できめられた他の三つの緩和の寄与をさしひいたものを τ_Sモードの緩和率とした。こうして求められた緩和率の磁場、温度およびドナー濃度依存性をみればこのモードの緩和には明白に区別しうる三つの型があることがわかつた。即ち濃度によらない H^4T 型の変化をする部分、磁場にはよらず T^7の型の温度依存性をもつ部分および低磁場、低温で支配的で濃度に依存しほぼ $H^{-\frac{1}{2}}T$ の型の変化をする部分とである。Honig–Stupp は観測された緩和率から H^4T および T^7の型のものからの寄与および他の三つのモードから来うる寄与をさしひいたものを濃度に依存する緩和率 $2W_S$ (conc.)と定義してそれの濃度依存性をしらべた。その結果は序論で述べたように N_d が$\sim 10^{16}/c.c$ まではほぼ N_d に linearに依存しそれ以上の N_d では N_d の増加にしたがつて急激に増大することが示された。

Honig–Stupp は実験を解析するにあたつて孤立したドナーの高磁場における level scheme を念頭においている。しかしながら低濃度領域を除いては孤立したドナーのESR lineは実際のドナー対のESR lineと重なつている。我々はここではすべてのドナーは対をつくつていると考え、その中の軸長の長い極限のものが孤立したドナーに対応すると考えたので、Honig Stuppの実験結果を(84)にもとづいて解釈するのが妥当だと思える。

ただしHonig—Stuppの場合はT^7部分およびわづかであるけれども他の三つのモードからの寄与を含めたものがsingle exponential decayをするとした点が異る。しかしながらここで問題になるのは主として低温、低磁場でありT^7部分および他の三つのモードの寄与からくる相異は小さいと考えれば

$$2W_S(\mathrm{conc.}) = (W_{+-}+W_{-+})\,\alpha\,\frac{(N_d+b)N_d}{(N_d+b+\beta)(N_d+\beta)}\left(\frac{3.7k_T}{a}\right)^{\beta/b} \quad (98)$$

とおくことができる。Sonder—Schweinler(15)によればhydrogen likeの対のpicture のもとでa bは

$$a=0.0348\,(S_i)\ ,\quad 0.0087\,(G_e)\ (\mathrm{eV})$$

$$b=6.17\times10^{18}\ (S_i)\ ,\quad 2.33\times10^{17}(G_e)\ (\mathrm{cm}^{-3})$$

で与えられる。$\beta>0$なることを仮定すれば$N_d\sim10^{16}/_{c.c}$ までは

$$\frac{N_d}{b+\beta} \ll 1 \quad (99)$$

がなりたち、この量に関して (98) を展開し第1項をとると

$$2W_S(\mathrm{conc.}) = \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{1}{1+\beta/b}\left(\frac{3.7k_T}{a}\right)^{\beta/b}(W_{+-}+W_{-+})N_d \quad (100)$$

となつて$2W_S$ (conc.)は濃度にlinearに依存することになる。

Honig—Stuppによれば

$$2W_S(\mathrm{conc.}) \propto T \quad (101)$$

がほぼなりたつ。しかるに

$$(W_{+-}+W_{-+}) \propto T$$

であるから (100)より

$$\frac{\beta}{b} \ll 1 \quad (102)$$

なることが結論される。このことは

$$W_{m \to m'}(R)$$

が $\varepsilon_{31}(R)$ にくらべてRの増大にともなう減少の具合がはるかにゆるやかであることを示している。(102)を用いると

$$2W_S(\text{conc.}) \simeq \frac{\alpha}{\beta}(W_{+-} + W_{-+})\,N_d \tag{103}$$

となる。

したがつて(101)を仮定する限りでは実験から α, β の二つのパラメーターを同時に決定することができず、その比 α/β のみが求まる。より精しい実験があれば $2W_S$(conc.) のT依存性の1次からのわづかのづれによつて α,β を別々にきめることができるかもしれない。

ここでのとりあつかいでは $2W_S$(conc.)の磁場依存性は $(W_{+-} + W_{-+})$ によつてきまり、したがつて $\propto H^4$ となつて実験と矛盾する。これは、ここではドナー対の間の相互作用を無視して直接過程によつて緩和しているドナー対のrandomな集りをstochasticに平均した緩和を計算したけれども、現実に磁気的な相互作用により空間的にならされながらスピンが緩和することに磁場依存性の原因があるのかもしれない。

有益な助言および議論をしていただいた富田先生および富田研究室の皆様に感謝します。

(1) D.Pines, J.Bardeen & C.P.Slichter Phys.Res. 106, 489 ('57)
(2) E.Abrahams, Phys.Rev. 107.491 ('57)
(3) H.Hasegawa, Phys.Rev. 118, 1523 ('60)
(4) L.Roth, Phys.Rev. 118, 1534 ('60)
(5) G.Feher & N.A.Gere, Phys.Rev. 114, 1245 ('59)
(6) A.Honig & E.Stupp, Phys.Rev. 117, 69 ('60)
(7) W.Kohn, in Solid State Physics, edited by F.Seitz and D.Turnbull (AcademicPress, Inc., New York, 1957), Vol5, P.257.

(8) J.Bardeen & W.Shockley,Phys.Rev.80,72,('50)

(9) C.Herring & E.Vogt,Phys.Rev.101,944,('56)

(10) K.Sugihara,J.Phys.Soc.Japan 18,961('63)

(11) C.P.Slichter,Phys.Rev.99,479('55)

(12) J.Kondo Prog.Theor.Phys.24,161('60)

(13) A.Sher & H.Primakoff,Phys.Rev.119,178('60)
Phys.Rev.130,1267('63)

(14) E.Sonder & C.Schweinler,Phys.Rev.117,1216('60)