

イオン化されたドナー対の ESR

小論

(12月22日受理)

康 舜 沢 (京大理)

§ 1. この論文ではイオン化されたドナー対による ESR line がどのようなものであるかをしらべる。

イオン化されたドナー対というモデルはマイクロウエーブの吸収の問題で比較的詳しく論じられている⁽¹⁾。ここでは取扱いの簡単のために対を形成している各ドナーに対しては hydrogenic な電子状態を仮定している。又イオン化されたドナー対が磁気緩和中心をなしているものと考えて濃度に依存するスピン格子緩和率を計算している論文もある⁽²⁾。そこではスピン格子緩和を論ずる必要上ドナーの波動函数として Kohn-Luttinger の有効質量波動函数をきちんととりいれて計算している。

ここではマイクロウエーブの問題でとりあつかわれたと同じ hydrogenic な波動函数を用いて計算をすすめた。

イオン化されたドナー対というものは majority impurity としてのアクセプターが存在する試料について考えられるものである。この結晶の中でアクセプターの個数と同じだけの個数のドナーがアクセプターにより compensate されたドナー電子の空いた状態にあるドナーがアクセプターの近くに出来る。今ドナー濃度を低いところから増加していつて最近接ドナー間の波動函数の重なりが無視出来ない様なものの存在確率が有限の大きさをもちはじめる様になるとドナーの対を考えることができる様になる。このドナー対には空いていないドナー同士の対と空いていないドナーと空いているドナーとの対とそれから空いているドナー同士の対があるはずである。第3番目のものの存在確率は当然ながら非常に小さく考える必要はない。第1番目と第2番目のものが通常のドナー対で2番目のものがここでいうイオン化されたドナー対である。Nmin をアクセプターの濃度とすれば対を形成するドナー間の距離が長いもので含めればイオン化されたドナー対は単位体積あたり Nmin 個考えることができる。それぞれの対の近くにはドナー電子をもらつたアクセプターがあり主にその静電ポテンシャル及びその他からの影響で対を形成するドナー間のポテンシャル差は対によつてまちまちであると考えられる。又対を形成するドナー間の距

康 舜沢

離の大き小によつていわゆる resonance energy の大小もあがってくる。

ここで重要な点はイオン化されたドナー対にある1個のドナー電子が上でのべた静電ポテンシャルと resonance energy の値のちがひによつてドナー核間に分布する状態がちがってくることである。

この論文の眼目とするところはイオン化されたドナー対の ESR が単なるゼーマンエネルギーの差からずれる具合は上にのべたドナー電子の各2個のドナー核の位置での存在確率によつてきまる超微細相互作用の大きさと両ドナー核の向きが parallel か antiparallel かの二つの要素によつてきめられるという点である。したがつてイオン化されたドナー対の ESR line は相互に独立に localized したドナーやドナー同士の cluster の寄与する ESR line の位置とは異なるところにもあらわれるということになる。この点については後に又述べる。

§2. 我々はまずどれか1つのイオン化されたドナー対に着目する。このドナー対の外部静磁場の下において当面問題になる Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = H_0 + H_Z + H_{S-0} + H_{eN} + H_N$$

と表わすことができるだろう。

ここに H_0 はドナー電子の外部摂動をうけないときの非相対論的な Hamiltonian, H_{S-0} はこれに対する相対論的な補正即ちスピン軌道相互作用, H_Z はそのゼーマンエネルギー, H_{eN} はドナー電子と二つのドナー核のスピンとの超微細相互作用であり, H_N は核スピンのゼーマンエネルギーである。勿論ここでは核スピンの運動は考えていない。 H_0 に対する固有状態はイオン化された水素分子即ち2個の陽子核に1個の電子がある系での電子状態との対応を考えることができるものとして bonding state と antibonding state との二つの状態があると考えられる。ここで bonding state は antibonding state よりも §1 で述べたポテンシャル差と resonance energy できまる energy gap だけ下にありそれだけ安定している。両 state 間の遷移は考えない。又 resonance には bonding のみがきいてくるものとする。

今

$$H_0 + H_Z + H_{S-0} \equiv H_e$$

で Hamiltonian H_e を定義すれば H_e のしたがう固有方程式は

$$H_e \psi_b(\vec{r}, R; m) = \epsilon_b(R; m) \psi_b(\vec{r}, R; m)$$

で表わすことができるはずである。

ここで r はドナー電子の位置ベクトル, R は二つの核の間の距離を表わす。又 m はドナー電子スピンの外部静磁場の下における磁気量子数 ($\pm \frac{1}{2}$) である。suffix b は bonding state に対応する。 $\psi_b(\vec{r}, R; m)$ には H_{S-0} のために m の異なる値の状態がわずかに混合されている。

H_{eN} , H_N はそれぞれ次の如く表わすことができる。

$$H_{eN} = \alpha |\psi_b(\vec{R}_A)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}_A + \alpha |\psi_b(\vec{R}_B)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}_B$$

$$= A \vec{s} \cdot \vec{I}_A + B \vec{s} \cdot \vec{I}_B = \vec{s} \cdot (A \vec{I}_A + B \vec{I}_B)$$

$$A \equiv \alpha |\psi_b(\vec{R}_A)|^2, B \equiv \alpha |\psi_b(\vec{R}_B)|^2, \alpha = \frac{16}{3} \pi r_n \mu_B \hbar$$

$$H_N = r_n \hbar (\vec{I}_A + \vec{I}_B) \cdot H$$

ただし H_{eN} において核スピンの位置でのドナー電子の確率振巾として H_0 の固有函数 ($\psi_b(\vec{r})$ で定義する) を近似的に使った。 \vec{s} , \vec{I}_A , 及び \vec{I}_B はそれぞれドナー電子スピン、位置 \vec{R}_A にある核のスピン及び位置 \vec{R}_B にある核のスピン演算子である。 H は外部静磁場を表わす。 H_N の固有値方程式は

$$H_N \phi(M_1, M_2) = \epsilon(M_1, M_2) \phi(M_1, M_2)$$

の如く表わすことができる。 M_1, M_2 はそれぞれ外部磁場での核スピン A, B の磁気量子数である。

全 Hamiltonian の固有値方程式を

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2) = E(R; m, M_1, M_2) \Psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2)$$

で表わせば、 H_{eN} に関して 2 次の order までとると $\Psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2)$ は

康 舜沢

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2) = \psi_b(\vec{r}, R; m) \phi(M_1, M_2)$$

で近似することができる。したがって

$$\begin{aligned} E(R, m, M_1, M_2) &= \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2) | \mathcal{H} | \psi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B; m, M_1, M_2) \rangle \\ &= \langle \psi_b(\vec{r}, R, m) \phi(M_1, M_2) | \mathcal{H} | \psi_b(\vec{r}, R, m) \phi(M_1, M_2) \rangle \\ &= \langle \psi_b(\vec{r}, R; m) | H_e | \psi_b(\vec{r}, R; m) \rangle \\ &+ \langle \psi_b(\vec{r}, R; m) \phi(M_1, M_2) | H_{eN} | \psi_b(\vec{r}, R; m) \phi(M_1, M_2) \rangle \\ &+ \langle \phi(M_1, M_2) | H_N | \phi(M_1, M_2) \rangle \\ &= \epsilon_b(R; m) + m(A M_1 + B M_2) + \epsilon(M_1, M_2) . \end{aligned}$$

したがって核スピンの遷移がなくてドナー電子が状態 m から状態 m' へ遷移する場合の energy 差は

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(R; m', M_1 M_2) - E(R; m, M_1, M_2) \\ &= \epsilon_b(R, m') - \epsilon_b(R; m) + (m' - m)(A M_1 + B M_2) \end{aligned}$$

で表わされる。さらにドナー電子の有効 g -tensor を $\tilde{g}(R)$ で表わせば

$$\begin{aligned} \epsilon_b(R, m') - \epsilon_b(R, m) \\ &= g_{ZZ}(R) \beta (m' - m) H \end{aligned}$$

とおくことができるので

$$\Delta E = g_{ZZ} \beta H (m' - m) + (m' - m)(A M_1 + B M_2) .$$

したがってドナー電子が $m = -\frac{1}{2}$ の状態から energy を吸収して $m' = \frac{1}{2}$ の状態へ遷移する場合の吸収 energy は

$$\Delta E = g_{ZZ} \beta H + A M_1 + B M_2$$

とかくことができる。これは M_1, M_2 のとりうる値によつて

$$\Delta E = g_{ZZ} \beta H + \begin{cases} \pm \frac{1}{2}(A+B) \\ \pm \frac{1}{2}(A-B) \end{cases}$$

となる。上の場合は二つの核スピンの平行である場合、下の方は反平行の場合に相当する。

§ 3. H_0 の固有函数 $\psi_b(\vec{r})$

ドナー電子による resonance line の位置は $4E$ したがって $A = \alpha |\psi_b(\vec{R}_A)|^2$ および $B = \alpha |\psi_b(\vec{R}_B)|^2$ の値によつてきめられるので波動函数 $\psi_b(\vec{r})$ の知識が必要である。ここではスピン核子緩和を直接論じないし又後にイオン化されたドナー対の集合の統計的な性質をしらべることになるということから、その範囲内では $\psi_b(\vec{r})$ に対して effective mass wave function を base にした取扱いをせずにマイクロエーブの問題で取扱われたと同様に水素様の波動函数を base にして $\psi_b(\vec{r})$ を求める方法を採用する。次に既にえられている結果⁽¹⁾ を必要な範囲でまとめておく。

今考えているイオン化されたドナー対の簡単な描象を図 1 に書いておく。

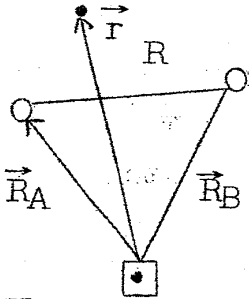


図. 1

● ; ドナー電子

○ ; イオン化されたドナー

◻ 最近接の compensator ことに V_a は他のイオンからの静電ポテン

シヤルで特に最近接場所にある compensa-

torからのものがきいてくる。 m^* と ϵ はそれぞれドナー電子の有効質量及び母体結晶の誘電率である。水素様波動函数を base にすれば bonding state の波動函数 $\psi_b(\vec{r})$ は次式で与えられる。

$$\psi_b(\vec{r}) = a U_A(\vec{r}) + b U_B(\vec{r})$$

ことに $a, b, U_A(\vec{r})$ は次式で与えられるもの。

$$U_A(\vec{r}) = (\pi a^*{}^3)^{-\frac{1}{2}} \exp(-|\vec{r}-\vec{R}_A|/a^*)$$

$$a^* = \epsilon \hbar^2 / m^* e^2$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{d^2}{4w^2} \right)^{-\frac{1}{4}} \left[\frac{d}{2w} + \left(\frac{d^2}{4w^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

康 舜沢

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{A^2}{4W^2}\right)^{-\frac{1}{4}} \left\{ \frac{A}{2W} + \left(1 + \frac{A^2}{4W^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$A = \langle U_B | V_a | U_B \rangle - \langle U_A | V_a | U_A \rangle$$

$$W = L - SJ + \langle U_A | V_a | U_B \rangle - S \langle U_A | V_a | U_A \rangle$$

$$L = -\langle U_A | (e^2/\epsilon | \vec{r} - \vec{R}_A |) | U_B \rangle$$

$$J = -\langle U_A | (e^2/\epsilon | \vec{r} - \vec{R}_B |) | U_A \rangle$$

$$S = \langle U_A | U_B \rangle$$

ただしここで $\langle f \rangle$ は

$$\langle f \rangle = \int f(\vec{r}) d\vec{r}$$

を意味する。

上において A 及び W がそれぞれ §1 で説明されているポテンシャル差及び resonance energy である。bonding state と antibonding state 間の energy は

$$\epsilon = [A^2 + (2W)^2]^{\frac{1}{2}}$$

で与えられる。

§4. $A+B, A-B$ の計算

$$A = \alpha |\psi_b(\vec{R}_A)|^2 = \alpha |a U_A(\vec{R}_A) + b U_B(\vec{R}_A)|^2$$

$$B = \alpha |\psi_b(\vec{R}_B)|^2 = \alpha |a U_A(\vec{R}_B) + b U_B(\vec{R}_B)|^2$$

定義式から

$$U_A(\vec{R}_A) = U_B(\vec{R}_B), U_A(\vec{R}_B) = U_B(\vec{R}_A)$$

なることを用いて変形した後 $U_A(\vec{R}_B)$ 及び $U_B(\vec{R}_B)$

に対する表式を定義式から求めると

$$\frac{1}{2}(A-B) = \frac{\alpha}{2} (\pi a^*{}^3)^{-1} (a^2 - b^2) (1 - e^{-2R/a^*} + 2abx2e^{-R/a^*})$$

$$\frac{1}{2}(A-B) = \frac{\alpha}{2} (\pi a^*{}^3)^{-1} (a^2 - b^2) (1 - e^{-2R/a^*})$$

をうることができる。

$x \equiv \frac{d}{2W}$ において定義式を用いて整理すると $a^2 - b^2$, 及び $2ab$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$a^2 - b^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \left[x + \sqrt{1+x^2} - \frac{1}{x + \sqrt{1+x^2}} \right]$$

$$2ab = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$$

$a^2 - b^2$ 及び $2ab$ の x に対する依存性の大体の様子をグラフで示せば図 2 のようになる。

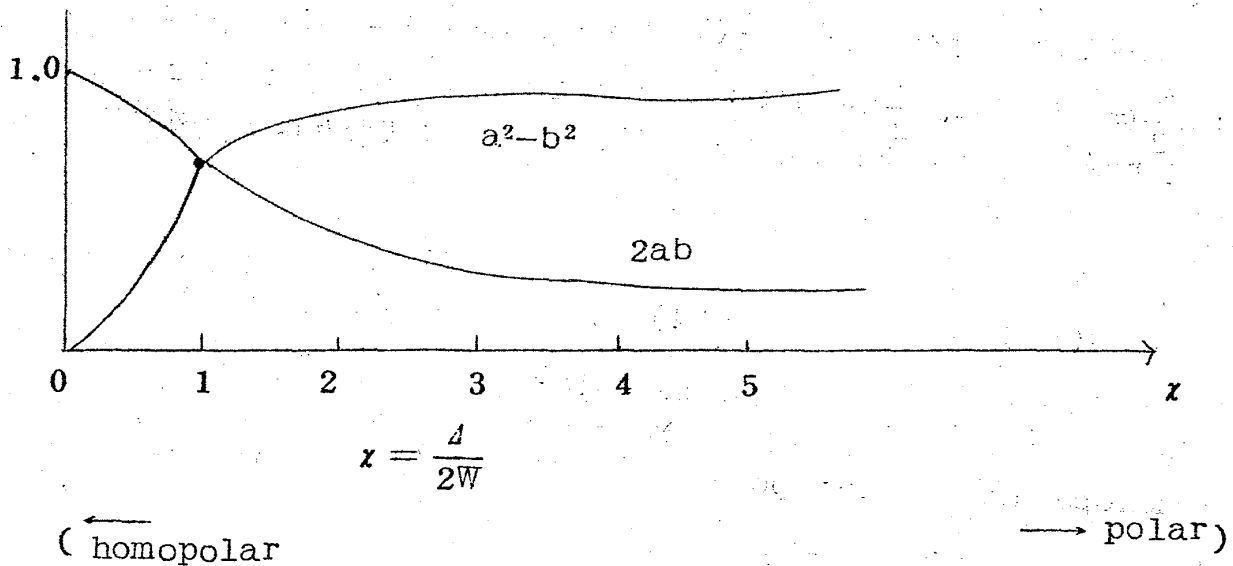


図 2

この図から x と R/a^* のあらゆる値の組合せをとつてみれば

$$\frac{1}{2}(A+B) \text{ は } 4 \times \frac{\alpha}{2} (\pi a^*{}^3)^{-1} \text{ から } \frac{\alpha}{2} (\pi a^*{}^3)^{-1} \text{ までの値を}$$

$$\frac{1}{2}(A-B) \text{ は } \frac{\alpha}{2} (\pi a^*{}^3)^{-1} \text{ から } 0 \text{ までの値をとることがわかる。}$$

x の値が大きいドナー対では resonance energy にくらべてポテンシャル差が大きいたがつてドナー電子の波動関数の分布は二つの核のうちポテンシャルの低い方の核へ偏つたものになっている。こういう状態にあるドナー対を polar pair と呼んでいる。他方 x の値が小さいものではポテンシャル差にく

康 舜沢

らべて resonance energy が大きくしたがって波動関数は二つの核にほど同じ割合で分布しているこういう状態の対は homopolar pair と呼ばれている。

極端に polar な対では上のグラフ及び resonance energy が小さいので R/a^* はかなり大きいものと考えれば $\frac{1}{2}(A+B)$, $\frac{1}{2}(A-B)$ とともに $\frac{\alpha}{2}(\pi a^{*3})^{-1}$ の値に近づく。これは $\frac{\alpha}{2}(\pi a^{*3})^{-1}$ が孤立したドナーにある電子の ESR での hyperfine splitting の大きさの $\frac{1}{2}$ をあらわすものでありしたがって polar な対での電子状態は孤立したドナーでの電子の状態に近いということと一致する。

一方 homopolar な対を考えれば $\frac{1}{2}(A+B)$ は R/a^* が非常に小さいものとする $4 \times \frac{\alpha}{2}(\pi a^{*3})^{-1}$ に、 $\frac{1}{2}(A-B)$ は 0 に近づくことが分かる。以上のことを念頭において resonance に寄与するものを schematic に表わせれば次の図のようになる。

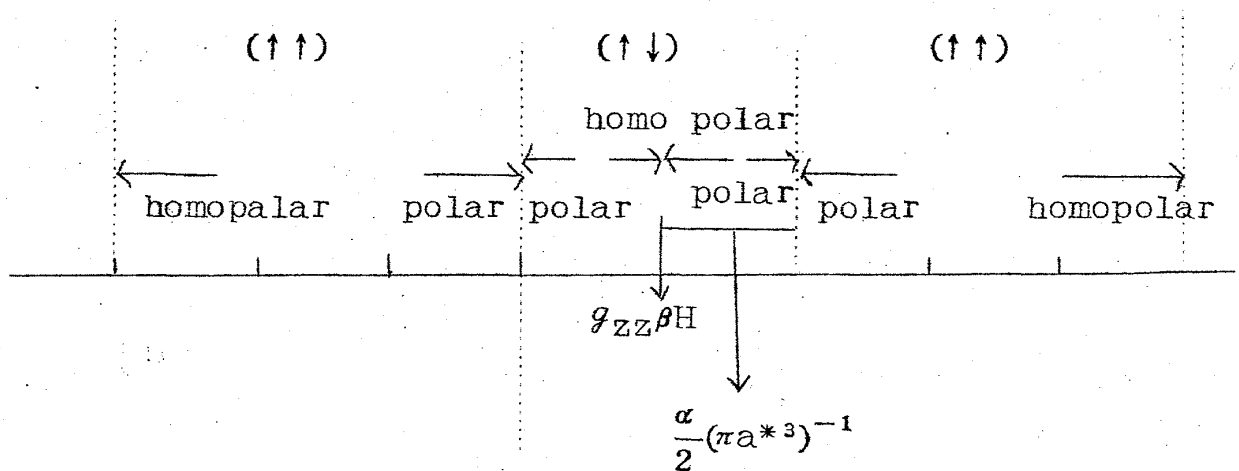


図 . 3

ここで (↑↑) は核スピンの向きが揃っている対を (↑↓) は反対向きの対を示す。

上の図で各 resonance intensity の強さ及びそれらをもとにした全体の line shape がどうなるかをドナー及びアクセプターの統計分布を考慮して計算することは現在進行中でその結果は後に発表するつもりである。

Si・Ge中のドナー電子による ESR にはドナー濃度の高・中・低によりそれぞれ異なる特徴があらわれることが観測されている⁽³⁾。通常 impurity bandと

よばれるドナーの電子状態が形成される高濃度では1本の ESR line が観測されており、各ドナーが相互に波動函数のしかるべき Overlap をもたないのみなされる低い濃度域では2本の分離した hyperfine line が観測されており、これらの間の中間の濃度域では2本の hyperfine line と2個以上のドナーの cluster の寄与によるものとされる。satellite line とさらにこれらの線をぬつて広い back-ground line が観測されている。この広い back-ground line の起源に関しては確立した理論はなく、ただ hopping motion⁽⁴⁾ をしているドナー電子によるものではないかと推測されているだけである。

上で見てきたことからいえることは少なくともイオン化されたドナー対が形成される様な濃度域では孤立したドナーおよびドナーの cluster の寄与による線以外に上に示した範囲に分布した resonance が表われるはずであることで、これは実験的に観測されている broad back ground line の少なくとも一つの原因ではないかと思える。この点に関してはイオン化されたドナー対の集合によつて形成される resonance line の総体がどうなるかをしらべてさらに考察してみるつもりである。勿論イオン化されていない普通の中性のドナー対にあつても電子の波動函数が偏つていれば Slichter⁽⁵⁾ のような3本の線（孤立したドナーの hyperfine line と同じ2本とそれらの中央に1本）だけでなくそれらからづれたものがあらわれるはずである。しかしながら中性のドナー対ではポテンシャル差が resonance energy にくらべて大きくなる確率は甚はだ小さいと考えることができるので上のことは除外してもよいはずである。

有益な助言及び議論をしていただいた富田先生及び富田研究室の皆様へ感謝します。

References

- (1) S. Tanaka & H. Y. Fan Phys. Rev. 132 (1963) 1516
S. Tanaka, M. Kobayashi, E. Hanamura & K. Uchinokura Phys. Rev. 134 (1964) A256
- (2) K. Sugihara J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 961

康 舜沢

- (3) Portis, Kip, Kittel & Brattain Phys. Rev. 90 (1953) 988
Fletscher, Yager, Pearson, Holden, Read & Merritt Phys. Rev.
94 (1954) 1392
Fletscher, Yager, Pearson & Merritt Phys. Rev. 100 (1958) 1784
S. Mackawa & N. Kinoshita J. Phys. Soc Japan 20 (1965) 1447
- (4) hopping motion については A. Miller & E. Abrahams Phys.
Rev. 120 (1960) 745
- (5) C.P. Slichter Phys. Rev. 99 (1955) 479