

Спин-решеточная релаксация ядерных спинов ^{113}Cd и ^{19}F в кристаллической решетке полупроводниковых кристаллов CdF_2 с D_X -центрами

© С.А. Казанский¹, В.В. Уоррен мл.*², А.И. Рыскин¹

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

* Университет штата Орегон,
97331-6507, Корваллис, США

(Получена 30 декабря 2008 г. Принята к печати 14 января 2009 г.)

Температурные зависимости спин-решеточной релаксации ядер решетки ^{113}Cd и ^{19}F в полупроводниковых кристаллах CdF_2 с бистабильными центрами In и Ga показывают, что механизмы релаксации различны для $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$. Основным механизмом спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ является скалярное контактное взаимодействие ядерных спинов со спинами подвижных носителей в зоне проводимости. Для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ релаксация ядер ^{113}Cd определяется контактным взаимодействием с электронами, перемещающимися по узкой зоне примесных состояний. Вероятно, тот же механизм определяет и релаксацию ядер ^{19}F в этом кристалле. Релаксация ядер ^{19}F в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ осуществляется посредством диполь-дипольного взаимодействия со спинами электронов, локализованных на водородоподобных орбитах мелких доноров.

PACS: 61.18.Fs, 61.72.Nh, 72.20.Jc, 72.25.Rb, 76.60.Es

1. Введение

Легирование кристаллов широкозонного диэлектрика, фторида кадмия, атомами III столбца Периодической системы и последующий отжиг в восстановительной атмосфере переводят их в полупроводниковое состояние. При этом примесные атомы двух элементов — галлия и индия — образуют бистабильные центры, имеющие водородоподобное донорное (мелкое) и двухэлектронное (глубокое) состояния, разделенные потенциальным барьером [1–3]. Эти центры идентичны D_X -центрам в полупроводниковых соединениях III–V и II–VI. Бистабильные примеси оказывают существенное влияние на спин-решеточную релаксацию магнитных ядер решетки CdF_2 — ^{113}Cd и ^{19}F [4–7]. В настоящей статье исследован механизм этого влияния и предложено объяснение, почему указанные примеси по-разному влияют на этот процесс.

Изучение спин-решеточной релаксации ядер кристалла дает информацию о величине и механизме взаимодействий между ядерными магнитными дипольными моментами и флуктуирующими локальными магнитными полями. Эти поля генерируются спинами подвижных и локализованных электронов полупроводника. В кристаллах CdF_2 ядра решетки ^{113}Cd и ^{19}F имеют спин $I = 1/2$, поэтому у них отсутствуют электрические квадрупольные моменты. Их спиновая релаксация возможна только за счет магнитных взаимодействий с флуктуирующим магнитным полем в месте расположения этих ядер. Такое поле может создаваться при тепловом движении электронов по зоне проводимости, при их прыжках по донорным уровням, в результате

спин-решеточной релаксации или при взаимных переворотах (флип–флопах) электронных спинов. Таким образом, релаксация ядерной намагниченности ^{113}Cd и ^{19}F должна быть напрямую связана с электронной заселенностью донорных уровней и зоны проводимости CdF_2 . Их заселенность определяется термической генерацией носителей с глубоких уровней бистабильных центров. Изучение ядерной релаксации может дать сведения как о механизмах электронно-ядерного спин-спинового взаимодействия, так и о функции распределения электронов по энергетическим уровням полупроводника с такими центрами в зависимости от температуры.

2. Образцы, экспериментальная методика и результаты исследования

Кристаллы CdF_2 , на которых проводилось исследование, легировались посредством добавления в исходный материал для выращивания кристаллов фторида индия или арсенида галлия. Легированные кристаллы подвергались отжигу в восстановительной атмосфере кадмия в вакуумированной установке (так называемое „аддитивное окрашивание кристаллов“). В ходе этой процедуры на поверхности кристалла протекают химические реакции, следствием которых является диффузия в его объем двух потоков — анионных вакансий и электронов. Вакансии частично рекомбинируют с межузельными ионами F^- , компенсирующими в процессе выращивания заряд трехвалентных примесей и выполняющими в этом преимущественно ионном кристалле роль акцепторов. Электроны же (суммарная концентрация n_Σ) локализу-

¹ E-mail: alex_ryskin@mail.ru

Скорости ядерной спин-решеточной релаксации при $T = 300$ К в магнитном поле 8,0 Тл для нелегированного (изолирующего) и полупроводниковых кристаллов CdF_2

Образец	$1/T_1(^{113}\text{Cd}), \text{c}^{-1}$	$1/T_1(^{19}\text{F}), \text{c}^{-1}$
Нелегированный CdF_2	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.04 ± 0.003
$\text{CdF}_2:\text{In}$	0.29 ± 0.03	0.60 ± 0.04
$\text{CdF}_2:\text{Ga}$	0.55 ± 0.06	0.73 ± 0.10
$\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$	1.13 ± 0.12	—

ются в зоне проводимости или на уровнях бистабильной примеси, переводя аддитивно окрашенный кристалл CdF_2 в полупроводниковое состояние.

Статистика распределения электронов по уровням бистабильных центров и термодинамика электронных процессов в системе примесных уровней в кристаллах, идентичных кристаллам, использованным в настоящей работе, была изучена в работе [8]. Проведенный в [8] анализ позволил установить такие параметры, характеризующие эти кристаллы, как суммарная концентрация бистабильной примеси, степень ее компенсации (ионами F^-), температурные зависимости концентрации электронов на глубоком и мелком уровнях бистабильной примеси и в зоне проводимости. Эти данные используются в настоящей работе при анализе процессов релаксации ядер решетки.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{19}F и ^{113}Cd и времена спин-решеточной релаксации этих ядер измерялись на спектрометре Chemagnetics/Varian CMX-360 в магнитных полях $B = 0.37, 0.77$ и 8.0 Тл, создаваемых сверхпроводящим магнитом. Зонд с образцом был изолирован от криогенной системы магнита и охлаждался потоком газообразного гелия в криостате Oxford CF1200. Измерения проводились в области температур $T = 200\text{--}400$ К. Времена ядерной спин-решеточной релаксации T_1 измерялись методом обращения магнитного момента подсистемы резонансных ядер или (при длительных временах релаксации) методом насыщения с последующим измерением кинетической кривой восстановления равновесной намагниченности ядер ^{19}F или ^{113}Cd . Измеренная кинетическая кривая аппроксимировалась экспонентой с единственной временной константой для определения T_1 .

Результаты измерений при $T = 300$ К в поле 8.0 Тл приведены в таблице. Из таблицы видно, что скорость спин-решеточной релаксации ядер решетки ^{113}Cd и ^{19}F в полупроводниковых кристаллах $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ значительно выше, чем в нелегированном („чистом“) CdF_2 . В последнем случае малая ядерная релаксация вызвана остаточными примесями. Скорость релаксации ^{19}F (так же, как и ^{113}Cd) в дваактивированных кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$ приблизительно вдвое превосходит аналогичную величину в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$.¹ Этот результат со-

¹ Для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$ была получена лишь грубая оценка скорости релаксации ядер ^{19}F , поэтому в таблице эта величина не приведена.

гласуется с ранее сделанным заключением о том, что солегирование кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ ионами Y^{3+} примерно вдвое увеличивает концентрацию DX -центров [8,9].

На рис. 1 и 2 представлены графики Аррениуса для скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F и ^{113}Cd в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{In}$, $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$. Измеренные зависимости позволяют определить энергии активации для процессов ядерной релаксации. Обращает на себя внимание тот факт, что энергии активации для скоростей релаксации ядер ^{19}F и ^{113}Cd в $\text{CdF}_2:\text{In}$ сильно различаются, в то время как в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ эти энергии оказываются приблизительно равными.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе приведены зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ от величины внешнего магнитного поля B . Обращает на себя внимание линейный характер этой зависимости для $\text{CdF}_2:\text{In}$. В широком диапазоне скоростей релаксации она описывается соот-

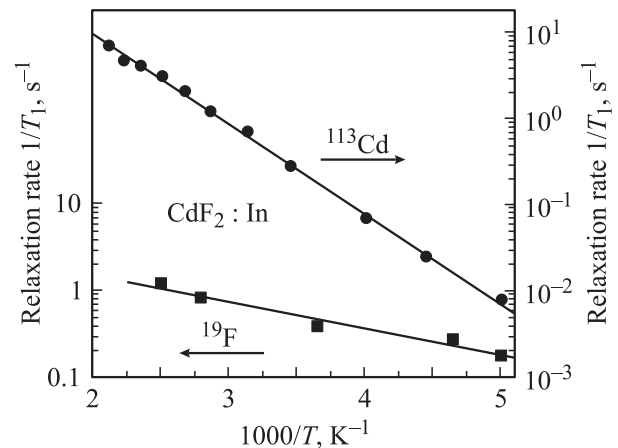


Рис. 1. Зависимости спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F и ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ от обратной температуры в магнитном поле 8 Тл.

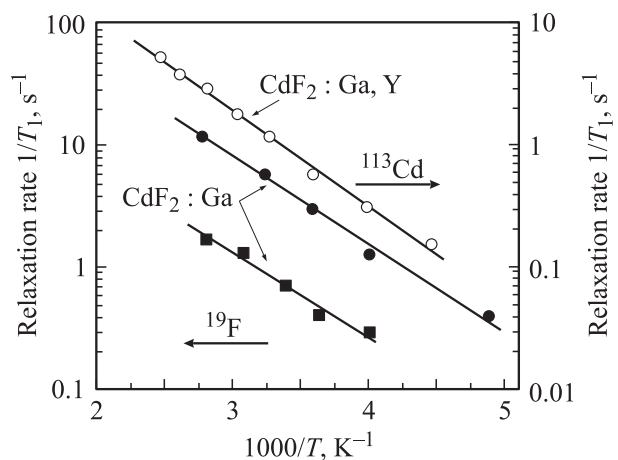


Рис. 2. Зависимости спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F и ^{113}Cd в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$ от обратной температуры в магнитном поле 8 Тл.

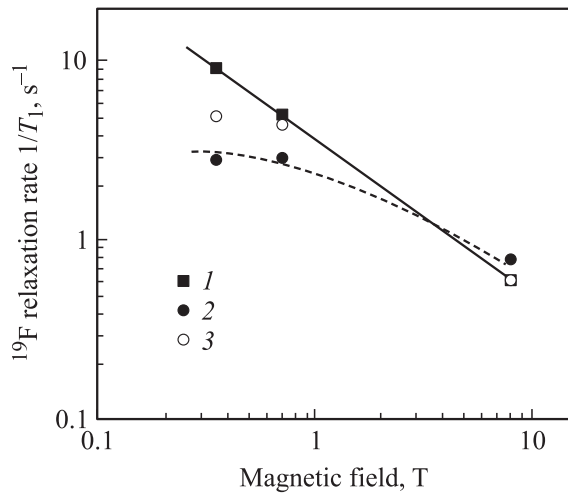


Рис. 3. Зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{In}$ (1), $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (2) и $\text{CdF}_2:\text{Ga,Y}$ (3) от магнитного поля.

ношением $1/T_1 \propto B^{-0.9}$. В $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ та же зависимость заметно отклоняется от линейной.

3. Механизмы ядерной релаксации в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$

Как видно из таблицы, скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd в полупроводниковом $\text{CdF}_2:\text{In}$ на несколько порядков величины больше, чем в легированном CdF_2 . Приведенная на рис. 1 температурная зависимость скорости релаксации свидетельствует о термически активированном процессе. Этот результат позволяет предположить, что релаксация ядер ^{113}Cd происходит вследствие взаимодействия их спиновых моментов с подвижными носителями, генерируемыми при повышении температуры. По-видимому, основным механизмом спин-решеточной релаксации ядер кристаллической решетки ^{113}Cd в $\text{CdF}_2:\text{In}$ в интервале температур $T = 200\text{--}400\text{ K}$ является скалярное контактное взаимодействие ядерных спинов со спинами подвижных носителей в зоне проводимости. Последняя сформирована в основном из волновых функций $5s$ катионов Cd^{2+} , с отличной от нуля плотностью электронной волновой функции на ядре. В этом случае скорость ядерной релаксации описывается известным соотношением для невырожденных полупроводников [10]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi}{9} n_C(T) (|\varphi_E(0)|^2 \Omega_{\text{Cd}})^2 \gamma_e^2 \gamma_{\text{Cd}}^2 \left(\frac{m_c^2 k_B T}{2\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $n_C(T)$ — зависящая от температуры концентрация электронов зоны проводимости с эффективной массой m_c , γ_e и γ_{Cd} — гиромагнитное отношение для электрона и ядра ^{113}Cd соответственно, $|\varphi_E(0)|^2$ — плотность волновой функции электрона на ядре ^{113}Cd в условиях нормировки волновой функции

на объем кристалла, приходящийся на один атом Cd , $\Omega_{\text{Cd}} = N_{\text{Cd}}^{-1} = 4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^{-3}$, k_B — постоянная Больцмана.

С помощью уравнения (1) из температурной зависимости скорости релаксации ^{113}Cd , $(1/T_1)^{\text{Cd}}$, приведенной на рис. 1, можно определить энергию активации электронной заселенности зоны проводимости:

$$(1/T_1)^{\text{Cd}} \propto n_C(T) T^{1/2} = n_{\Sigma} T^{1/2} \exp(-E_{\text{Cd}}^{\text{ac}}/k_B T). \quad (2)$$

Полученное из соотношения (2) значение энергии активации $E_{\text{Cd}}^{\text{ac}}(\text{In}) = (185 \pm 10) \text{ мэВ}$ в пределах экспериментальной погрешности согласуется со значением энергии активации для заселенности зоны проводимости, полученном в работе [8] на основании статистического рассмотрения электронной подсистемы в $\text{CdF}_2:\text{In}$, $E_{\text{C}}^{\text{ac}}(\text{In}) = (205 \pm 10) \text{ мэВ}$. Этот результат подтверждает сделанное выше предположение о механизме спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd .

Из величины скорости релаксации ^{113}Cd $(1/T_1)^{\text{Cd}} \approx 0.3 \text{ с}^{-1}$ и рассчитанной в [8] концентрации электронов в зоне проводимости $\text{CdF}_2:\text{In}$ $n_C \approx 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300 \text{ K}$) можно оценить значение параметра $|\varphi_E(0)|^2 \Omega_{\text{Cd}} \approx 12720$, характеризующего электронную плотность, создаваемую электроном зоны проводимости в месте расположения ядер ^{113}Cd .

Из рис. 1 видно, что релаксация ядер ^{19}F в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ значительно слабее зависит от температуры, чем релаксация ядер ^{113}Cd . Аппроксимация экспериментальной зависимости экспонентой $(1/T_1)^{\text{F}} \propto \exp[-E_{\text{F}}^{\text{ac}}(\text{In})/k_B T]$ дает энергию активации для скорости релаксации ядер ^{19}F $E_{\text{F}}^{\text{ac}}(\text{In}) = (70 \pm 10) \text{ мэВ}$. Это значение свидетельствует о том, что для ядер ^{19}F имеет место альтернативный механизм спин-решеточной релаксации, не связанный с электронами зоны проводимости.

Из рис. 1 можно сделать вывод о том, что релаксация ядер ^{19}F обязана существенно более „слабому“ процессу, чем релаксация ^{113}Cd . Любой релаксационный процесс, вызываемый магнитными взаимодействиями, пропорционален квадрату ядерного гиромагнитного отношения γ_n^2 . Для ядер ^{19}F и ^{113}Cd отношение $\gamma_{\text{F}}^2/\gamma_{\text{Cd}}^2 \approx 20$. В то же время скорость релаксации ^{19}F при $T = 400 \text{ K}$ меньше той же величины для ^{113}Cd примерно на порядок. Поэтому магнитные взаимодействия, вызывающие релаксацию ядер ^{19}F , оказываются приблизительно на 2 порядка слабее, чем для ядер ^{113}Cd . Релаксация ядерных моментов, вызываемая сверхтонким контактным взаимодействием с электронами зоны проводимости, пропорциональна квадрату электронной плотности на ядрах — см. (1). Так как волновая функция электронов зоны проводимости „размазана“ в основном по $5s$ -орбитам ионов Cd^{2+} , можно ожидать, что слабая релаксация ядер ^{19}F , вызываемая электронами зоны проводимости, не обнаруживается на фоне другого, более эффективного процесса. Можно предположить,

что релаксация этих ядер вызвана электронами, заселяющими уровни мелких доноров в $\text{CdF}_2:\text{In}$. Подтверждением этого предположения является близость энергии активации скорости релаксации ^{19}F , $E_F^{\text{ac}}(\text{In})$, к энергии активации электронной заселенности мелких донорных уровней, $E_{\text{sh}}^{\text{ac}}(\text{In}) = (80 \pm 10)$ мэВ, определенной в [8]. Электроны на мелких донорных уровнях могут рассматриваться как локализованные парамагнитные центры, спин-решеточная релаксация которых при комнатных температурах приводит к возникновению сильных и относительно медленно флуктуирующих локальных дипольных полей. Флуктуирующие поля вызывают дипольную релаксацию ядер, близких к парамагнитным центрам. Локальные изменения ядерной намагниченности затем передаются остальным, удаленным ядрам решетки за счет взаимных ядерных спиновых флиппов. Хорошо известно [11–13], что эффективность последнего процесса — так называемого процесса спиновой диффузии — для спинов ^{19}F чрезвычайно велика. Она обязана 100%-му содержанию этого изотопа, его большому ядерному магнитному моменту и простому кубическому строению анионной подрешетки фторида кадмия.

Можно показать, что механизм релаксации, сопровождаемый спиновой диффузией, совершенно не эффективен для ^{113}Cd , особенно в сравнении с ^{19}F . Момент ядра ^{19}F примерно в 4.5 раз превышает величину момента ^{113}Cd , а расстояние F–F меньше расстояния Cd–Cd в $\sqrt{2}$ раз. Отсюда следует, что скорость взаимных переворотов ближайших ядер ^{19}F – ^{19}F превышает ту же скорость для пар ^{113}Cd – ^{113}Cd в 160 раз. Если также учесть малое, 12.3%, содержание изотопа ^{113}Cd , то спиновая диффузия намагниченности и релаксация ядер ^{113}Cd из-за дипольных взаимодействий с локализованными парамагнитными моментами оказывается пренебрежимо малой.

Зависимость скорости релаксации ^{19}F от величины магнитного поля представлена на рис. 3. Такого вида зависимости типичны для процессов релаксации, обязанных локализованным парамагнитным моментам, взаимодействующим с удаленными ядрами посредством спиновой диффузии [11–13]. Релаксация ядер ^{19}F в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$, по-видимому, обязана дипольному взаимодействию ядерных спинов с парамагнитными моментами электронов со спином $S = 1/2$, локализованных на боровских орбитах мелких доноров [5]. В этом случае скорость ядерной релаксации (индуцированной дипольным взаимодействием ограниченного числа ядер вблизи локализованного электронного спина и затем распространенной на удаленные ядра посредством спиновой диффузии) может быть записана как [11–13]

$$1/T_{1(dd)} \propto C/(bR)^3, \quad (3)$$

где $C = 3\gamma_e^2\gamma_F^2\hbar^2\tau_d/10(1 + \omega_F^2\tau_d^2)$, $\omega_F = \gamma_F B$ — (круговая) частота линии ядерного магнитного резонанса ^{19}F в магнитном поле B , $\gamma_e = 1.76 \cdot 10^7$ рад/Гс·с и

$\gamma_F = 2.52 \cdot 10^4$ рад/Гс·с — гиромагнитное отношение для электрона и ядра ^{19}F соответственно, τ_d — время релаксации электронного спина донора, $R^3 = 3/4\pi n_{\text{sh}}$ (n_{sh} — концентрация электронов на мелких донорных уровнях) и b — радиус диффузионного барьера, который можно положить равным минимальному расстоянию катион–анион в решетке CdF_2 .

В приведенных выражениях время релаксации электронного спина может зависеть от температуры и от магнитного поля: $\tau_d = \tau_d(T, B)$. Совпадающие значения энергии активации скорости релаксации ядер ^{19}F и заселенности мелких донорных уровней, $E_{\text{sh}}^{\text{ac}}(\text{In})$, указывает на весьма слабую температурную зависимость параметра τ_d . В то же время представленная на рис. 3 полевая зависимость скорости релаксации ^{19}F может быть аппроксимирована выражением $1/T_1 \propto B^{-0.9} \propto \omega_F^{-2}\tau_d^{-1}$. Отсюда следует, что в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ наблюдается следующая полевая зависимость параметра τ_d : $\tau_d \propto B^{-1.1}$. Этот результат согласуется с предположением о том, что время корреляции τ_d определяется временем спин-решеточной релаксации локализованных парамагнитных моментов, зависящей от магнитного поля [14].

Таким образом, в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ релаксация ядер ^{113}Cd может быть объяснена взаимодействием с электронами зоны проводимости, а в релаксации ядер ^{19}F , по-видимому, доминирует механизм дипольного взаимодействия с парамагнитными моментами нейтральных мелких доноров.

4. Механизмы ядерной релаксации в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$

Релаксация ядерных моментов атомов основной решетки полупроводника $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ отличается от таковой в $\text{CdF}_2:\text{In}$. Примечательным обстоятельством является примерно вдвое более высокая скорость релаксации ядер ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ по сравнению с $\text{CdF}_2:\text{In}$ в обсуждаемой области температур 200–400 К (рис. 2). Из этого следует, что релаксация ядер ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ не может быть связана с электронами зоны проводимости. Действительно, сравнительно большая энергия связи глубокого DX -состояния галлия приводит к тому, что температурная зависимость электронной заселенности зоны проводимости в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ описывается большим значением энергии активации, $E_C^{\text{ac}}(\text{Ga}) = (290 \pm 10)$ мэВ, чем в $\text{CdF}_2:\text{In}$, $E_C^{\text{ac}}(\text{In}) = (205 \pm 10)$ мэВ [8]. Поэтому рассчитанное значение концентрации электронов в зоне проводимости $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ даже при $T = 400$ К оказывается в ~ 5 раз меньше, чем в $\text{CdF}_2:\text{In}$, а при $T = 200$ К отношение концентраций электронов в этих кристаллах $\sim 1:30$ (см. рис. 4).

Температурные зависимости скорости ядерной спиновой релаксации обоих ядер, ^{113}Cd и ^{19}F , в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (рис. 2) могут быть описаны выражением

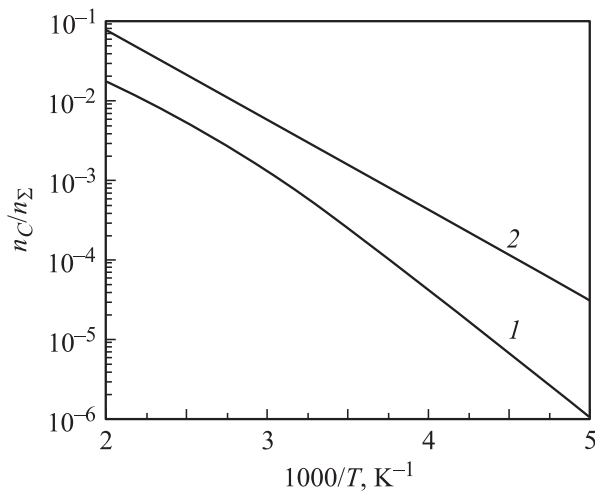


Рис. 4. Рассчитанные по данным работы [8] температурные зависимости относительной концентрации носителей n_C/n_Σ в зоне проводимости кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (1) и $\text{CdF}_2:\text{In}$ (2).

$1/T_1 \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$, где $\Delta E = (156 \pm 10)$ мэВ. В противоположность $\text{CdF}_2:\text{In}$ этот результат предполагает для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ существование единого механизма (или двух взаимосвязанных механизмов) спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd и ^{19}F .

Зависимость скорости релаксации ядер ^{19}F в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ от магнитного поля представлена на рис. 3. Для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$, как и для $\text{CdF}_2:\text{In}$, наблюдаемая зависимость может быть следствием дипольной релаксации, вызванной локализованными парамагнитными моментами электронных центров. Эти центры взаимодействуют с удаленными ядрами благодаря процессам диффузии ядерной намагниченности [11–13] (эти процессы описываются уравнением (3)). Так же как и в $\text{CdF}_2:\text{In}$, в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ энергия активации скорости релаксации ядер ^{19}F в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с энергией активации электронной населенности донорных уровней, $n_{\text{sh}}(T)$, полученной прямыми измерениями ($E_{\text{sh}}^{\text{ac}}(\text{Ga}) = (140 \pm 10)$ мэВ [8]). Таким образом, скорость релаксации определяется заселенностью этих уровней.

Вместе с тем, несмотря на идентичные температурные зависимости скорости релаксации ядер ^{113}Cd и ^{19}F , релаксация ядер ^{113}Cd не может быть объяснена взаимодействием с парамагнитными моментами локализованных электронов. Спиновая диффузия ядерной намагниченности этих ядер пренебрежимо мала по сравнению с ядрами ^{19}F из-за меньшей величины момента изотопа ^{113}Cd и его относительно низкого содержания (12.3%). Вследствие этого ядра ^{113}Cd значительно слабее взаимодействуют с локализованными электронами, чем ядра ^{19}F .

Единственным возможным источником флуктуирующего магнитного поля в месте расположения ядер ^{113}Cd могут быть сверхтонкие поля, индуцированные спинами подвижных электронов. В отличие от кристалла $\text{CdF}_2:\text{In}$

эти электроны располагаются не в зоне проводимости, а в примесной зоне, формируемой уровнями взаимодействующих мелких доноров [8]. Таким образом, результаты ядерной спин-решеточной релаксации в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ могут быть объяснены в „неоднородной“ модели. В рамках этой модели спины ядер ^{113}Cd релаксируют за счет взаимодействия с подвижными электронами примесной зоны, в то время как ядерная релаксация ^{19}F обязана преимущественно „изолированным“ уровням мелких доноров, не участвующим в образовании этой зоны.

Объяснение ядерной спин-решеточной релаксации в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ с помощью двух отдельных механизмов, зависящих от единого параметра — электронной населенности мелких донорных уровней, основано на предположении о существенно неоднородном распределении примеси. Подобное предположение представляется допустимым, поскольку в ряде экспериментов доказано существование локализованных состояний мелких доноров в сильно легированных полупроводниках при концентрации примеси, превышающей границу перехода металл–изолятор.

Вместе с тем нельзя исключать того, что ядерная релаксация ^{19}F в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ обязана не диполь-дипольному взаимодействию удаленных электронных и ядерных спинов, а, так же как и релаксация ^{113}Cd , скалярному контактному сверхтонкому взаимодействию ядерных моментов с ненулевой электронной плотностью непосредственно в месте расположения ядер ^{19}F . Этот механизм релаксации ядер ^{19}F рассмотрен в разд. 6.

5. Скорость ядерной релаксации, обусловленной подвижными электронами примесной зоны

Для электрона примесной зоны, „прыгающего“ по донорным центрам, электронная плотность $|\varphi_E(0)|^2$ не распределена равномерно по всем катионам решетки, как в случае зонной проводимости, а „размазана“ по ионам Cd^{2+} в окрестности донорного центра, на котором в данный момент времени находится электрон. Электронная плотность в окрестности донорного центра сосредоточена в основном внутри боровского радиуса a_B . Однако для оценки измеряемой в эксперименте скорости релаксации ядер решетки ^{113}Cd необходимо учесть наиболее удаленные от донорных центров ядра ^{113}Cd , на границе сферы влияния каждого донорного центра. Такие ядра преобладают по концентрации. Объем этой сферы влияния для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ $V_\Sigma = N_\Sigma^{-1} = 1 \cdot 10^{-20}$ см³. Электронная волновая функция боровского центра, Ψ_{el}^B [15], спадает с расстоянием r от центрального иона Ga^{3+} как

$$\Psi_{\text{el}}^B \propto (\pi a_B^3)^{-1/2} \exp(-r/a_B). \quad (4)$$

Следовательно, электронная плотность на ядрах ^{113}Cd изменяется с расстоянием по закону

$$(|\varphi_E(0)|^2 \Omega_{\text{Cd}}) \exp(-2r/a_B) / (\pi a_B^3). \quad (5)$$

С учетом зависимости (5) скорость релаксации ядер ^{113}Cd , находящихся на расстоянии r от донорного центра, может быть записана как

$$(1/T_1)^{\text{Cd}} = (1/\hbar^2) (8\pi\gamma_e\gamma_{\text{Cd}}\hbar^2/3) (|\varphi_E(0)|^2 \Omega_{\text{Cd}})^2 \times [\exp(-4r/a_B) / (\pi a_B^3)^2] [\tau_s / (1 + \omega_e^2 \tau_s^2)] (n_{\text{sh}}/N_{\Sigma}) \quad (6)$$

со значениями параметров для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ при $T = 300\text{ K}$: $N_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_{\text{sh}} \approx 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\tau_s \approx 1.23 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ [8].

Формула (6) дает для ядер ^{113}Cd , удаленных от донорных центров на расстояние $r \equiv R_{\Sigma} = (4\pi N_{\Sigma}/3)^{-1/3} = 1.34 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, экспериментально наблюдаемую скорость релаксации $(1/T_1)^{\text{Cd}} = 0.55 \text{ с}^{-1}$ ($T = 300\text{ K}$) при значении боровского радиуса $a_B = 3.42 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Такая оценка боровского радиуса представляется разумной с учетом того, что ближайшие к примеси ионы Cd^{2+} находятся на расстоянии $3.85 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Интересно отметить, что для кристалла $\text{CdF}_2:\text{In}$ (с параметрами $N_{\Sigma} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $n_{\text{sh}} \approx 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\tau_s \sim 10^{-11} \text{ с}$ [8]) использование той же формулы (6) для оценки роли примесной зоны в релаксации ^{113}Cd приводят к пренебрежимо малой величине $(1/T_1)^{\text{Cd}} \approx 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T = 300\text{ K}$).

Проведенное рассмотрение позволяет обосновать роль подвижных электронов, заселяющих примесную зону в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$, в релаксации ядер решетки ^{113}Cd . В кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ примесная зона оказывается неэффективной — релаксация ядер ^{113}Cd определяется исключительно электронами зоны проводимости.

6. Роль контактного взаимодействия в релаксации ядер ^{19}F в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ и $\text{CdF}_2:\text{In}$

Оценим скорость релаксации ядерных спинов решетки ^{19}F по механизму скалярного сверхтонкого взаимодействия со спинами электронов, заселяющих примесную зону в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ и $\text{CdF}_2:\text{In}$.

Спин-гамильтониан скалярного взаимодействия ядерных спинов ^{19}F ($I = 1/2$) со спином электрона на доноре ($S = 1/2$) имеет вид $A_{IS}(I \cdot S)$, где константа A_{IS} представляет собой сумму дипольной, A_{IS}^{dd} , и скалярной контактной, A_{IS}^s , составляющих. Для ядер ^{19}F , ближайших к примесному катиону, $A_{IS}^{dd} \approx 5 \text{ МГц}$ [14]. Для константы A_{IS}^s , обусловленной вкладом орбиталей атома фтора в волновую функцию электрона на мелком доноре, в работе [16] была получена грубая верхняя оценка $A_{IS}^s \approx 2 \text{ ГГц}$.

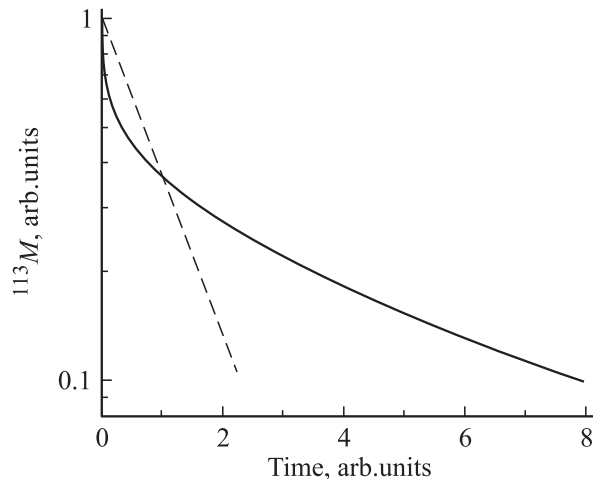


Рис. 5. Кривая затухания ядерной намагниченности ^{113}Cd в полулогарифмическом масштабе, рассчитанная по соотношению (9) для случая сверхтонкого контактного взаимодействия с подвижными электронами примесной зоны в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (сплошная линия). Штриховой линией представлена гипотетическая кривая экспоненциального распада намагниченности.

Оценим, какую величину должна иметь эта константа, для того чтобы объяснить наблюдаемую в эксперименте скорость релаксации ядер ^{19}F . Будем предполагать, что для каждого нейтрального донора 8 ближайших к примесному катиону спинов ^{19}F релаксируют за счет контактного взаимодействия с подвижными электронами примесной зоны, а остальные ядра ^{19}F решетки — за счет быстрой спиновой диффузии ядерной намагниченности в решетке CdF_2 . В этом случае выражение для скорости релаксации ядерной намагниченности решетки ^{19}F может быть записано следующим образом:

$$(1/T_1)^{\text{F}} = [(hA_{IS}^s)^2 / \hbar^2] [\tau_s / (1 + \omega_e^2 \tau_s^2)] (8/V_{\Sigma}/\Omega_{\text{F}}) (n_{\text{sh}}/N_{\Sigma}) = [(hA_{IS}^s)^2 / \hbar^2] [\tau_s / (1 + \omega_e^2 \tau_s^2)] (8n_{\text{sh}}/N_{\text{F}}), \quad (7)$$

где $\Omega_{\text{F}} = N_{\text{F}}^{-1} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ и $\omega_e = \gamma_e B = 1.41 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при $B = 8 \text{ Тл}$.

Для того чтобы удовлетворить экспериментальному значению $(1/T_1)^{\text{F}} = 0.73 \text{ с}^{-1}$, полученному для $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ при $T = 300\text{ K}$, необходимо предположить, что $A_{IS}^s \approx 5.48 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} = 54.8 \text{ МГц}$ (при $\tau_s \approx 1.23 \cdot 10^{-12} \text{ с}$). Это значение не противоречит приведенной выше оценке.

Таким образом, релаксация ядер решетки ^{113}Cd и ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ может быть объяснена единым механизмом — скалярным контактным взаимодействием ядерных спинов с электронными спинами подвижных электронов, заселяющих примесную зону донорных уровней.

При значении $A_{IS}^s \approx 54.8 \text{ МГц}$ расчетное значение скорости релаксации ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{In}$ при $T = 300\text{ K}$ составляет $(1/T_1)^{\text{F}} = 0.12 \text{ с}^{-1}$ (при $\tau_s \sim 10^{-11} \text{ с}$), что в 5 раз меньше экспериментального значения 0.6 с^{-1} . Поэтому

более вероятно, что релаксация ядер ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{In}$ обусловлена дипольным взаимодействием ядерных спинов ^{19}F с электронами, локализованными на изолированных донорных центрах.

В отличие от релаксации с участием электронов зоны проводимости, имеющих одинаковую плотность волновой функции на ядрах ^{113}Cd кристаллической решетки, для электронов на донорных орбиталях плотность волновой функции на ядрах ^{113}Cd и соответственно скорость спиновой релаксации спадает с расстоянием r от примесного иона. Для скорости релаксации ^{113}Cd справедливо соотношение

$$(1/T_1)^{\text{Cd}} \propto \exp(-4r/a_B). \quad (8)$$

Если учесть, что число ионов Cd^{2+} возрастает по мере удаления от донорного центра как $\propto r^2 dr$, то в отсутствие спиновой диффузии кинетическая кривая релаксации ядерной намагниченности, $^{113}M(t)$, описывается выражением

$$^{113}M(t) \propto \int_0^{R_\Sigma} r^2 \exp[-t \exp(-4r/a_B)] dr, \quad (9)$$

где $R_\Sigma = (4\pi N_\Sigma/3)^{-1/3}$ и N_Σ — концентрация примесных ионов.

На рис. 5 представлена кривая релаксации намагниченности, рассчитанная на основании зависимости (9) для отношения $R_\Sigma/a_B \approx 3.9$, полученного выше для кристалла $\text{CdF}_2:\text{Ga}$. Эта кривая сильно отклоняется от экспоненциальной зависимости. Соответствующее экспериментальное наблюдение послужило бы убедительным доказательством в пользу доминирующего влияния подвижных электронов в процессах ядерной спиновой релаксации в полупроводнике $\text{CdF}_2:\text{Ga}$.

7. Заключение

Анализ процессов релаксации магнитных ядер свидетельствует о существенном различии влияния двух бистабильных примесей на эти процессы.

Основным механизмом спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ является скалярное контактное взаимодействие ядерных спинов со спинами подвижных носителей в зоне проводимости CdF_2 . Релаксация ядер ^{19}F в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ осуществляется посредством диполь-дипольного взаимодействия со спинами электронов, локализованных на водородоподобных орбиталях мелких доноров.

В кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ из-за большей энергии ионизации глубокого DX -состояния концентрация электронов в зоне проводимости существенно меньше, чем в $\text{CdF}_2:\text{In}$. Наблюдаемая релаксация ядер ^{19}F и ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ во всем исследованном температурном интервале ($T = 200\text{--}400\text{ K}$) может быть объяснена взаимодействием со спинами электронов на

водородоподобных орбиталях мелких доноров. Высокая эффективность процесса спин-решеточной релаксации ядер ^{113}Cd в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ свидетельствует о контактном взаимодействии ядер ^{113}Cd с подвижными электронами, осуществляющими быстрое движение по примесной зоне мелких доноров Ga^{3+} .

Этот вывод согласуется с результатами статистического анализа [8] о существовании в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ аномально узкой примесной зоны мелких состояний ($\sim 0.02\text{ эВ}$), притом что концентрация примеси ($\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$) близка к моттовской, т.е. при такой концентрации можно было бы ожидать слияния примесной зоны с зоной проводимости — образования „хвоста“ зоны проводимости. Как отмечено в [8], возможной причиной возникновения столь узкой зоны является упорядоченное (сверхструктурное) расположение ионов галлия и межузельных ионов фтора, приводящее к подавлению флуктуаций потенциала, ответственных за указанное выше слияние зон. Проводимость кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ обусловлена движением электронов по примесной зоне.

Весьма вероятно, что подвижные (а не локализованные) электроны примесной зоны ответственны также за спин-решеточную релаксацию ядер ^{19}F в $\text{CdF}_2:\text{Ga}$.

Авторы выражают признательность И.И. Бучинской, П.П. Федорову и Д.И. Клименченко за выращивание легированных кристаллов CdF_2 , А.С. Щеулину за их аддитивное окрашивание, М. Шройеру и Д. Хильгеру за участие в экспериментальном изучении температурной зависимости релаксации ядерных спинов решетки.

Список литературы

- [1] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. A, **222**, 107 (1996).
- [2] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov. Appl. Phys. Lett., **70**, 1272 (1997).
- [3] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett., **82**, 113 (1999).
- [4] M. Shroyer, J.K. Furdyna, A.I. Ryskin, W.W. Warren, jr. Physica B, **273–274**, 852 (1999).
- [5] D. Hilger, S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, W.W. Warren, jr. Physica B, **308–310**, 1020 (2001).
- [6] M. Shroyer, W.W. Warren, jr., A.I. Ryskin. Phys. Rev. B, **65**, 165 202 (2002).
- [7] S.A. Kazanskii, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, N.A. Sobolev, D. Hilger, W.W. Warren, jr. Physica B, **401–402**, 282 (2007).
- [8] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ, **48**, 1573 (2006).
- [9] П.П. Федоров, И.И. Бучинская, С.П. Иванов, Б.П. Соболев, А.С. Щеулин, А.И. Рыскин. Опт. и спектр., **92**, 133 (2006).
- [10] А. Абрагам. Ядерный магнетизм (М., ИЛ, 1963).
- [11] В.А. Ацаркин. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках (М., Наука, 1980).
- [12] Г.Р. Хуцишвили. УФН, **87**, 211 (1965).
- [13] Г.Р. Хуцишвили. УФН, **96**, 441 (1968).
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов (М., Мир, 1972).
- [15] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, V. Krukowska-Fulde, U. Piekara. Phys. Status Solidi B, **66**, 537 (1974).

[16] P. Eisenberger, P.S. Pershan. Phys. Rev., **167**, 293 (1968).

Редактор Л.В. Шаронова

Spin–lattice relaxation of ^{113}Cd and ^{19}F nuclei spins in the crystal lattice of semiconductor CdF_2 crystals with DX -centers

S.A. Kazanskii, *W.W. Warren, jr.**, *A.I. Ryskin*

Saint-Petersburg State University
of Information Technologies, Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

* Oregon State University,
OR97331-6507, Corvallis, USA

Abstract Temperature dependencies of spin–lattice relaxation of ^{113}Cd and ^{19}F lattice nuclei in semiconductor CdF_2 crystals with bistable In and Ga impurities show the difference of relaxation mechanisms in $\text{CdF}_2:\text{In}$ and $\text{CdF}_2:\text{Ga}$. A principal mechanism of spin–lattice relaxation of ^{113}Cd nuclei in $\text{CdF}_2:\text{In}$ is the scalar contact interaction of nuclear spins with spins of mobile electrons in the conduction band. For $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ the relaxation of ^{113}Cd nuclei is determined by contact interaction with electrons that move along the narrow impurity band. Probably, the same mechanism is responsible for relaxation of ^{19}F nuclei in this crystal. Relaxation of ^{19}F nuclei in $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ is due to dipole–dipole interaction with spins of electrons localized at the hydrogenic donor levels.