

7. 混晶の光吸収

京大基研 松田博嗣

早大理工 宮田隆

最近Ⅲ-V族、乃至はⅠ-VⅡ族混晶の赤外、紫外吸収が系統的に測定されつつある。これらの結果によると純粋結晶に不純物を加えて行くとき、吸収ピークの振動数が置換不純物濃度と共に連続的に移動して遂にすべて不純物で置換された結晶のピークのそれにつながるいわゆる融合型と、異なる振動数の所に新しいピークが出来て振動数よりもむしろ強度が連続的に変化する自己主張型に大別される。

先に松田〔Prog. Theor. Phys. 38 (1967)〕は上記のような置換型混晶の振動数スペクトルにおける gap の存在について論じた。特に最近接相互作用モデルのときは簡単にその条件を求め得ること、現在報告されている赤外の実験データと比較すると、単に不純物を質量のちがいで表わしたモデルで gap の存在するときは自己主張型、そうでないときは融合型になっていることを示した。

しかし、(i)最近接相互作用モデルで求めた gap の存在条件がどの程度現実的であるか。(ii) gap が存在すれば、自己主張型であるのはよいとしても、存在しなければ必ず融合型になるかは明らかでない。

(i)について最近、堀〔Private Communication〕は Rayleigh の定理による、いわゆる evaporation method を援用して、同位元素不純物モデルに関する限り最近接相互作用でなくても一般に Saxon-Hutner 型定理が成立つことを示した。

すなわち AB + AC 型混晶^{*}のとき、AB 結晶と AC 結晶との band gap が共通の振動数領域を含むことが混晶での gap の存在条件となる。

しかしこの性質は二次形式論に立戻って考えると更に一般に

$$H = \sum_{ij} J_{ij} (\epsilon(i), \epsilon(j)) a_i^* a_j \quad (1)$$

脚注 * 混晶は2つの sublattice からなり、一方は A 原子、他方は B 又は C 原子で占められる。

なるモデルハミルトニアンにおいて成立していることが証明される。ここに a_i^* , a_j はそれぞれ i 番目の site, j 番目の site に粒子 (exciton 又は phonon) を生成, 消滅させる演算子で $J_{ij}(\epsilon(i), \epsilon(j))$ は i, j の他にそこを占める原子の種類 $\epsilon(i), \epsilon(j)$ に依存する係数である。かくて小野寺・豊次ら [研究会報告] の混晶の Frenkel exciton のモデルに対しても Saxon-Hutner 型定理が成立し, AB 結晶と AC 結晶の対応するバンド巾をそれぞれ W_B, W_C とし, 互のバンドの中心間の距離を Δ とすると gap 存在の必要十分条件は

$$\frac{\Delta}{W} > 1, \quad W = \frac{1}{2} (W_B + W_C) \quad (2)$$

となる。

Frenkel exciton, および同位元素不純物のときの phonon spectrum ではモデル(1)がかなりよいと思われる。しかしバネ常数の変化も含む場合には変位 u_i と u_j との coupling potential は $\frac{1}{2} k_{ij} (u_i - u_j)^2$ となり k_{ij} は i 番目, j 番目の原子の種類に依存する。

従って u_i^2 の係数は i 番目の原子の種類だけでは定まらず, モデル(1)の外に出ることになる。ただし単純立方格子, 最近接相互作用モデルのときは先に松田の提出したいわゆる islandization の方法により, やはり(2)が gap 存在のための必要十分条件なることが示されるが, そうでないときはまだよく判らない。

次に (ii) の問題について調べるために

$$m_j \frac{d^2 u_j}{dt^2} = K (u_{j+1} + u_{j-1} - 2u_j)$$

$$m_j = \begin{cases} M & (j \text{ が偶数のとき}) \\ M_B \text{ 又は } M_C & (j \text{ が奇数のとき}) \end{cases}$$

と云う一次元振動子モデルについて計算機実験を行なった。

このとき一つの normal mode による光吸収強度は $|\sum (-1)^j u_j|^2$ に比例するとする。先に, 松田・荻田 [Prog. Theor. Phys. 38 (1967), 81] はこのような系のスペクトルを適当な Coarse-graining を行なえば, unit cell に 8 コ程度の原子を含む種々の周期鎖の集団平均でかなりよく近似し得

$$\frac{\Delta}{W} = \frac{1}{3}$$

ることを示したが、この方法にならって光吸収強度を求めてみると
 のような場合ですら光吸収強度は自己主張型をしていることが判った。すなわち gap が全く失なわれているにも関わらず、光吸収強度は自己主張型となるわけで、optical density は state density とは定性的に異なる振舞をする。一方全濃度領域に渡って吸収強度が自己主張型であるためには一コの不純物を入れたとき局在振動が現われることが必要である。このための最小の Δ/W を $(\Delta/W)_\ell$ とし、自己主張型であるための最小の Δ/W を $(\Delta/W)_{\text{crit}}$ とすると以上の考察より少くも同位元素不純物、又は Frenkel exciton model では

$$(\Delta/W)_\ell \leq (\Delta/W)_{\text{crit}} < 1$$

なることが判る。一次元では $(\Delta/W)_\ell = 0$ で 1 次元の計算機実験の結果では $(\Delta/W)_{\text{crit}}$ は 1 よりむしろ $(\Delta/W)_\ell$ に近いことが想像される。

われわれは更に一次元 Frenkel exciton モデルについても同様の計算機実験を行なった。その結果は融合型のような場合も得られたが、果して $(\Delta/W)_\ell \asymp (\Delta/W)_{\text{crit}}$ であるかは coarse-graining のための精度の問題もあってまだ結論は得られていない。