

## 5. 混晶の電子状態 — クラスタからのアプローチ

東大物性研 張・豊沢

混晶の問題の理論的研究は既に相当数の(とりわけ格子振動に関する)仕事  
がなされているにも拘らず, 簡単なモデルハミルトニアンに対してさえも, あ  
らゆる濃度領域にわたって一貫した正しい記述を与える理論は見出されていな  
いようである。しかし二種類の構成原子の成分比がかなり1に近くなって, 不  
純物の島(クラスター)からの寄与が相対的に小さいと考えられる領域に関し  
ては, 適当なくり込み操作を伴うGreen函数の方法によって, 格子振動の場合  
にも(D. W. Taylor<sup>(1)</sup>), 電子系についても(小野寺・豊沢<sup>(2)</sup>), 状態密度  
光吸収スペクトルに対して, reasonableな結果が得られている。しかし, 実  
験データ(例えばK. J. Best<sup>(3)</sup>, N. Nagasawa et al<sup>(4)</sup>)をみると一方の成  
分の濃度が0から次第に増加するにつれて, 単に孤立した不純物準位だけでは  
なく, クラスタによる準位の成長がはっきりと認められる。不純物濃度が1  
%程度のところではpair(隣接する2個の不純物からなるクラスター, "tr-  
iplet", "quartet", ... etcも同様)による光吸収も確認されている。  
(P. H. Yuster and C. J. Delbecq<sup>(5)</sup>, E. Matsui<sup>(6)</sup>, K. Fussgänger,  
W. Martienssen and H. Bilz<sup>(7)</sup>)「クラスタの成長」という問題を扱  
うにあたって, Green函数法で自己エネルギーを計算するというやり方は,  
現在のところあまり良い成果をあげていないようであるし, 方法自体としても  
近道を通るものとは言い難い。全濃度領域を一つの方法で一貫して説明する  
という立場からは, この方法で正しい解答が得られることが望ましいにちがいな  
いが, 現在既にいろいろな実験データが出始めていることとも考え合わせて,  
特定の濃度領域内ではあるにしても, クラスタの成長を扱うことができるよ  
うな理論は有益であろう。

ここでは, 「混晶のFrenkel励起子が示すクラスタ的な性質」の研究に  
ついて, その初歩的な段階を述べる。これは文献(2)の研究とは相補的な立場か  
らのアプローチであり, 従って出発点のハミルトニアンは同じものを用いる:

$$H = \epsilon \sum_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + \Delta \epsilon \sum_{\{l\}} a_l^\dagger a_l \quad (1)$$

$a_i^+$ ,  $a_i$  は格子点  $[i]$  における原子的励起の生成, 消滅演算子,  $\epsilon$  は A 原子の原子的励起エネルギー,  $t_{ij}$  は格子点  $[i]$ ,  $[j]$  間での励起の transfer energy,  $\{\ell\}$  は impurity (B 原子) site で  $\epsilon + \Delta\epsilon$  が B 原子の原子的励起エネルギーである。ここでは、簡単のため,  $\{t_{ij}\}$  は, 原子の種類に依らないとした。

格子 Green 函数を

$$g_{ij}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}}{z - \epsilon(\mathbf{k})}, \quad (2)$$

ここで,  $\epsilon(\mathbf{k})$  は  $\Delta\epsilon = 0$  のときの H の固有値,  $N$  は格子点の数

$$(\rightarrow \infty), \quad z = E - i0^+,$$

で定義すると, 状態密度は

$$D(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \epsilon(\mathbf{k})} + \frac{\partial}{\partial z} \ln(\det T) \right\}, \quad (3)$$

$$T(z) = (\delta_{\ell\ell'} - \Delta\epsilon g_{\ell\ell'}(z)) \quad (4)$$

さて, クラスタとして観測されるには, その準位が母体バンドの外に出来る必要があるから, 今, クラスタ準位だけに注目するという立場をとることにするならば

$$\det \{ T(E) \} = 0 \quad (5)$$

の根のうち母体バンドの外に根だけを扱えばよいことになる。

エネルギーの原点を

$$1 - \Delta\epsilon g_{00}(E) = 0 \quad (6)$$

の根  $E_1$ , 即ち孤立した不純物の準位にとって

$$E = E_1 + \epsilon$$

とおく。不純物濃度が低いときには, 殆んどの不純物が孤立していて, 極く僅かに他のクラスタ(その殆んどは pair)があって, そのエネルギー準位は  $E_1$  から遠くはない, という状況になっているはずだから, (5) 式を  $\epsilon$  の一次(対角要素に対して)まで展開すると

$$\det \{ -B \cdot \Delta \epsilon (H_{\text{eff}} - \epsilon I) \} = 0, \quad (7)$$

$$B = -\frac{\partial}{\partial z} \varphi_{00}(z) \Big|_{z=E_1}, \quad (8)$$

I は単位行列

となる。H<sub>eff</sub>は、その固有値がクラスター準位を（近似的に）与える有効ハミルトニアンで\*

$$(H_{\text{eff}})_{\ell\ell'} = \frac{1}{B} (1 - \delta_{\ell\ell'}) \varphi_{\ell\ell'}(E_1), \quad (9)$$

次に singlet (isolated impurity) の幅を見積る。濃度が十分低ければ higher cluster の寄与は無視できるので、不純物は皆孤立している（最近接には、不純物同志は近寄らない）とする。能率の方法を用いることにするとクラスターのスペクトルの n 次の能率は、

$$\frac{1}{N_i} \sum_{\lambda=1}^{N_i} E_{\lambda}^n = \frac{1}{cN} \sum_{\lambda=1}^{N_i} \text{Tr} \{ H_{\text{eff}}^n \} \quad (10)$$

$N_i, c$  は不純物の数及び濃度、

とかけるから、(10)式に従って、2次の能率まで計算してその統計的平均をとり状態密度を Gauss 曲線

$$D(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left\{ -\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (11)$$

で近似すると、

$$\sigma^2 = \frac{c}{B^2} \left[ B - \{ \varphi_{00}(E_1) \}^2 - z \{ \varphi_{0t}(E_1) \}^2 \right], \quad (12)$$

t は nearest neighbor を指すベクトルで、z は nearest neighbor sites の数。

脚注 米 このハミルトニアンは Matsubara and Toyozawa<sup>(8)</sup> の扱ったものと同一の形をしている。しかし、(9)式の導き出し方からわかるように、この有効ハミルトニアンは、不純物濃度が低くて、 $E_1$  からあまり遠く隔たった準位ができない場合に良い近似となるものと考えられる。

濃度が低いときの pair の幅も，二次摂動 (singlet と pair の間の相互作用をくり込む) と能率の方法を組合せて計算され，同様に gauss 曲線で近似すると幅は  $\sqrt{c}$  に比例するという(2)式と同じ結果を得るが，長くなるので，ここには書かない。

<< 状態密度と光吸収スペクトルとの相違に対する注意 >>

有限個の不純物しかない場合には， $H_{eff}$  の固有値 (もちろん  $\det T = 0$  の根でもよいが) は，容易に求まる。 $\Delta \epsilon$  が負で十分大きければ，母体バンドの下にクラスター準位が現われ， $N_i = 1, 2, 3, \dots$  と調べると，

(a) pair 準位は singlet の両側に対称的に

(b) triplet 準位は，singlet の上に 2 本，下に 1 本……

表われる。これを模式的に描くと Fig. 1 のようになる。

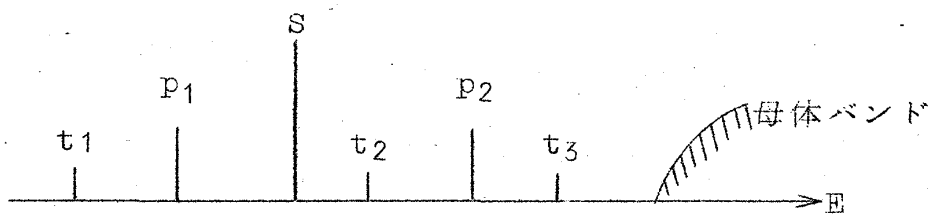


Fig. 1

Fig. 1 (caption) S, p, t はそれぞれ，singlet, pair, triplet による準位の意味。 $\{P_1, P_2\}$  および  $\{t_1, t_2, t_3\}$  の重心は，それぞれ S に一致する。

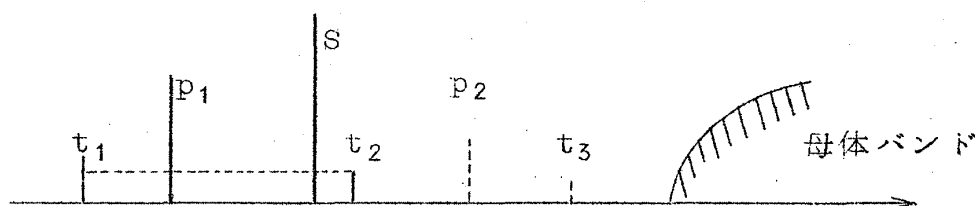
状態密度の場合は  $\{P_1$  と  $P_2\}$  および  $\{t_1$  と  $t_2$  と  $t_3\}$  はそれぞれ同じ重みをもつ，即ち  $\delta(E - E_{P_1})$  と  $\delta(E - E_{P_2})$  の係数は等しく，また  $\delta(E - E_{t_i})$  ( $i = 1, 2, 3$ ) の係数も共通である。ところが光吸収スペクトルではこれらの準位のうち  $k = 0$  という選択則を満たすものだけがとり出されるので，(簡単な計算によって，これらの  $\delta$ -関数の係数を調べればわかることであるが) 選択側によって，状態密度の  $\delta$ -関数の前にかかる因子  $f$  は表の如くなる。

(表)

	S	$P_1$	$P_2$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
f	1	2	0	$\frac{3}{2} + \alpha$	$\frac{3}{2} - \alpha$	0

( $\alpha$ は正の定数で、母体と $\Delta \epsilon$ とに依る)

これを再び模式的に描くと才2図の如くなる。



1図と2図を比較するとわかるように、光吸収スペクトルでは低エネルギー側に重みがかかる。これは、母体の $k=0$ の状態がバンドの下端にあるためで、もし上端にある場合に $\Delta \epsilon > 0$ として大きな値を与えると、エネルギーの符号を反対にして、上述の議論がそのまま成立つ。

#### 文 献

- (1) D. W. Taylor : Phys. Rev. 156 1017 (1967)
- (2) 小野寺・豊沢 : 本研究会報告
- (3) K. J. Best : Z. Physik 163 309 (1961)
- (4) 長沢・中井 : 本研究会報告および私信
- (5) P. H. Yuster and C. J. Delbecq : J. Chem. Phys. 21 892 (1953)
- (6) H. Matsui : J. Phys. Soc. Japan 23 819 (1967)
- (7) W. Martienssen and H. Bilz : Phys. stat. solidi 12 383 (1965)
- (8) T. Matsubara and Y. Toyozawa : Prog. Theor. Phys. 26 739 (1961)