

4. 混晶の電子状態 — 自己主張型と融合型

小野寺 嘉孝・豊沢 豊

2種類のアノ子から成る混晶（置換型固溶体）でのフレンケル励起子の状態密度と光吸収スペクトルとを調べる。実験に観測されている光吸収スペクトルでは、もとの2種のアノ子を反映して2本の吸収線が見られる場合（自己主張型、persistence-type^{*}）と、その反対に1本しか見られない場合（融合型、amalgamation-type^{*}）とがある。〔中井：この研究会での報告〕ここでは、それらを統一して記述できるような式を導いて、それによって状態密度と光吸収スペクトルとを数値的に計算する。

$$\text{ハミルトニアン} \quad H = \sum_n \epsilon_n a_n^* a_n + \sum_m \sum_n t_{mn} a_m^* a_n$$

によって記述される系を考える。

ϵ_n は、格子点 n にあるアノ子の励起エネルギーであって、アノ子の種類によって2種類の値 ϵ_A または ϵ_B をとる。 t_{mn} は励起の transfer energy, a_n^* , a_n は格子点 n に在るアノ子の励起の生成及び消滅演算子である。 t_{mn} はアノ子の種類に依らないと仮定する。（従って、混晶であることの効果は、 ϵ_n がアノ子によって異なるということだけに現れる。）〔なお、このハミルトニアンは、tight binding 近似でのアノ子の運動を記述しているとも見ることできる。〕

平均化された仮想結晶を無摂動の状態にとり、それからのずれを摂動とみなして、米沢・松原〔Progr. theor. Phys. 35, No.3 (1966) 357-379〕の方法に従ってグリーン函数を摂動展開する。全く同じ定式化は Van Hove のダンピング理論〔Physica 21, No.12 (1955) 901-923〕を使っても得られる。このようにして与えられた、グリーン函数の自己エネルギーに対する表式を近似的にまとめて、次のような式を得た。アンサンブルについて平均をとったあとのグリーン函数を

$$G(K, E) = 1 / [E - c_A \epsilon_A - c_B \epsilon_B - t_K - \gamma(E)]$$

脚注) 米 これらのことばは、松田氏の考案、及び中村氏の和訳による。

としたときに，自己エネルギー $\gamma(E)$ が，

$$\gamma(E) = c_A c_B (\epsilon_B - \epsilon_A)^2 / \left[\gamma(E) + (c_B - c_A) (\epsilon_B - \epsilon_A) + 1 \right. \\ \left. / f(E - \gamma(E) - c_A \epsilon_A - c_B \epsilon_B) \right]$$

を満たす。ただし，

$$f(z) = \frac{1}{N} \sum_K \frac{1}{z - t_K}, \quad t_{mn} = \frac{1}{N} \sum_K e^{-iK \cdot (m-n)} t_K$$

得られた式は，完全に正しいものではないが，次のような特徴を持っている。

- (1) 2種類の原子が対等に取り扱われているので，2種の原子をいれかえても全く同じ式になる。（所謂相対対称性を持っている。）
- (2) 片方の原子の濃度がゼロの極限では，1個の不純物が在るときに一致する。しかし，2個以上の島（クラスター）の状態は正しく取入れられていない。そのような島の状態をも正しく取扱うには，2個以上の不純物での相関のある散乱を考慮しなければならない。ここに得られた式では，そのような相関が無視されている。そのために濃度の低いところで見られる筈の島の状態がならされてしまっている。

不純物帯が母体のバンドから分かれてできるときは，不純物帯の幅が \sqrt{c} に比例する。

- (3) バンドの幅 (T) が原子励起エネルギーの差 ($\Delta = \epsilon_B - \epsilon_A$) に比べて非常に大きい場合，及び，その逆の非常に小さい場合の両極限では，濃度の全領域で正しい。

この問題で最も重要なパラメーターは，原子励起エネルギーの差 (Δ) とバンド幅 (T) との比であって， Δ/T が大きいときにはふたつに分かれたバンドが現われる。（自己主張型） Δ/T が小さいときには，ふたつのバンドが融合してしまつて，ひとつになる。（融合型）

ここに得られた式は，最近 Taylor が格子振動について独自に導いた式 [Phys. Rev. 156, No. 3 (1967) 1017-1029] 及び，松原・米沢の連分数展開の第一近似 [Progr. theor. Phys. 37, No. 6 (1967)] と全く同じであつて，純粋な物質での状態密度の形がわかっているれば，混晶でのスペクトルが計算できるようになっている。純粋なときの状態密度が $\rho(E) = (4/\pi T)$

$\sqrt{1-(2E/T)^2}$ で与えられるものとして、種々の Δ/T 及び濃度について混晶での状態密度と光吸収スペクトル（状態密度のうちの $K=0$ の成分。純粋な物質では $K=0$ がバンドの底にあるものと仮定する。）を数値的に計算した。

図 1 には、濃度比 1 : 1 で Δ/T を変えたときの状態密度と光吸収スペクトルを示す。 Δ/T の値をゼロから次第に大きくしていくと、はじめひとつであった（融合型）のバンドがふたつに分かれて自己主張型になる。しかし、状態密度がふたつに分かれるか分かれなかないかということと、吸収スペクトルがそれに対応して明瞭に 2 本見られるか見られないかということとは一致しない。2 本のピークのうち、エネルギーの高いピークの方が低い方に比べて強く乱されているために "ぼけ" が大きくて鋭いピークにはなりにくくなっている。このために、2 本のピークがはっきりと見えるためには、状態密度がふたつに割れはじめるよりも、もっと Δ/T が大きくなければならない。図 2 には $\Delta/T = 0.2, 0.8$ のときの、バンドの端のエネルギーの値が濃度に対してプロットしてある。(b) では、各々のバンドは、濃度 1 の極限では純粋なときのバンドに、濃度ゼロの極限では不純物準位にそれぞれ近づく。不純物準位が浅くて、濃度を増していったときに不純物帯が母体の帯に融合する場合は図 3, 4 に示してある。

この数値計算では、サクソン・ハトナーの定理は完全に満たされていた。また、状態密度の積分値は極めて 1 に近く、ほとんどの場合 0.05% 以内の誤差で正しく規格化されていた。

ここでは transfer energy t_{mn} が原子の種類に依らず、ただ位置だけの関数であるとした。transfer energy が原子の種類によって異なるとすると、仮想結晶近似の範囲内でも $c(1-c)$ に比例する項がエネルギーに付け加わる。もっとも、 t_{mn} が原子によらないとしても、 ϵ_n のちがいによる摂動から $c(1-c)$ に比例したたるみの項は出てくるけれども、仮想結晶近似の良い場合 ($\Delta/T \ll 1$) には、それは Δ^2/T の程度の大きさであって小さなものである。したがって、実験で観測されている $c(1-c)$ に比例したかなり大きなたるみの効果を ϵ_n のちがいだけに依るとする説明 [M. Cardona: Phys. Rev. 129, No. 1 (1963) 69-78] はやや無理であって、transfer energy のちがいを考慮することの方が重要である。

図のキャプション

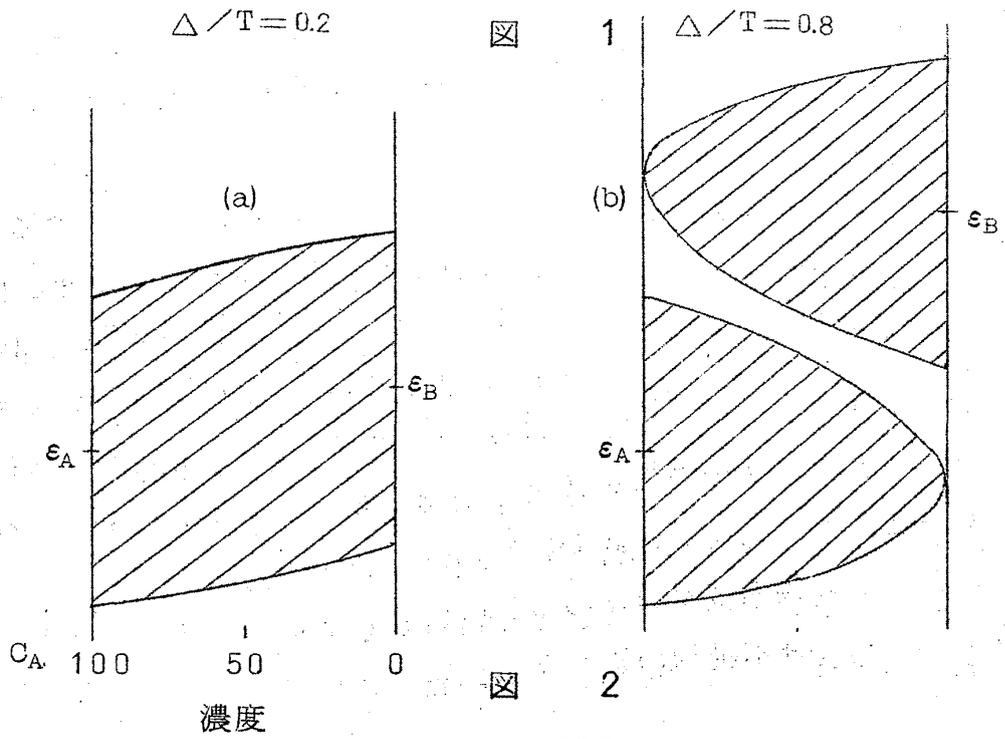
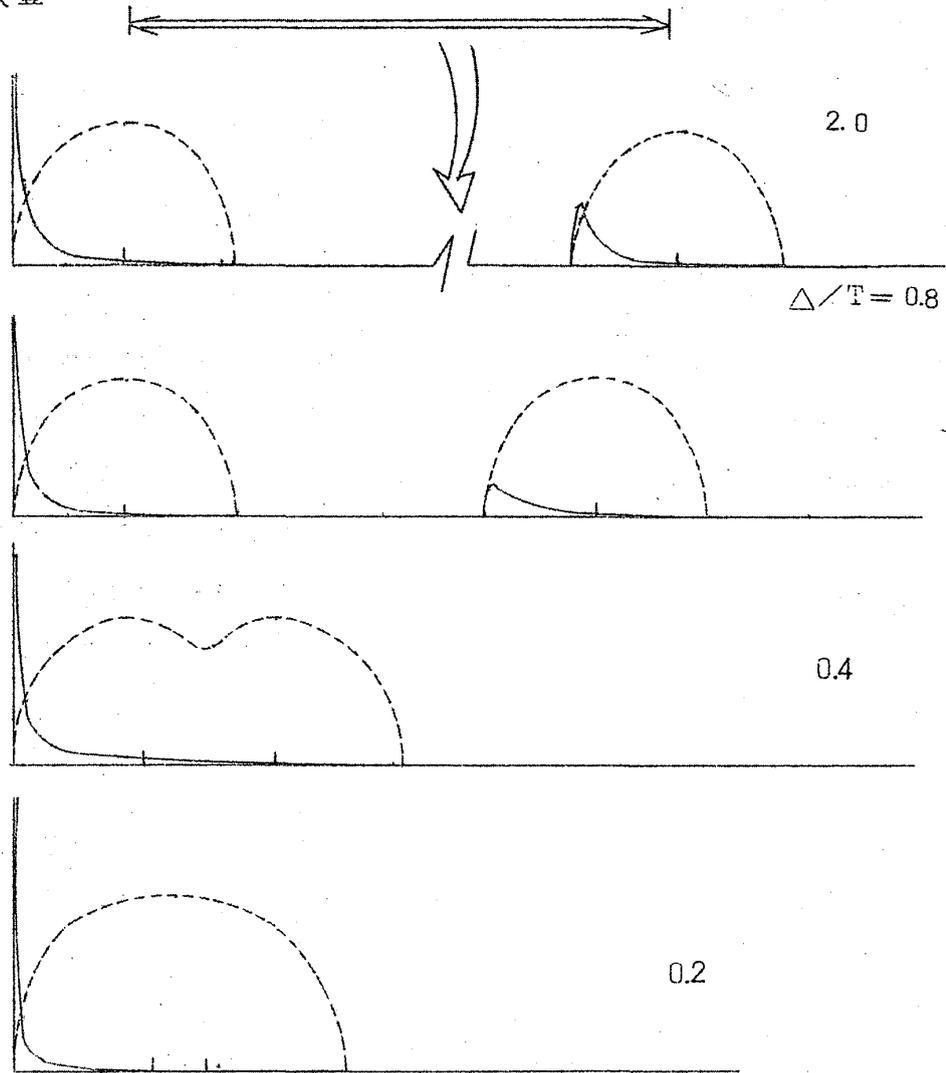
図 1. 濃度比 50:50 のときの, 種々の Δ/T の値に対する状態密度 (破線) と光吸収スペクトル (実線)。

Δ は 2 種の原子の励起エネルギーの差, T は純粋な物質でのバンドの幅である。 $\Delta/T \ll 1$ のときは仮想結晶近似が良く, バンドはひとつに融合して, 光吸収ピークも 1 本しか見られない。 Δ/T が大きくなっていくと状態密度曲線がふたつに割れる。(今のモデルでは, ちょうど $\Delta/T = 0.5$ のときに割れはじめる。)しかし, 状態密度でふたつに分かれても, 吸収スペクトルで明瞭に 2 本のピークが見られるためには, Δ/T が 0.5 よりもずっと大きくなければならない。

図 2. (a) $\Delta/T = 0.2$, (b) $\Delta/T = 0.8$ のときの状態密度の端の濃度依存性。○印は母体の励起子吸収のピーク的位置を表わす。濃度を変えていくと, 吸収線の位置は, ほぼバンドの下端に沿って動く。(a) の場合 (融合型) では 1 本のピークがほぼ直線的に動く。(b) の場合 (自己主張型), 2 本のピークがあって, その動きは平行ではない。

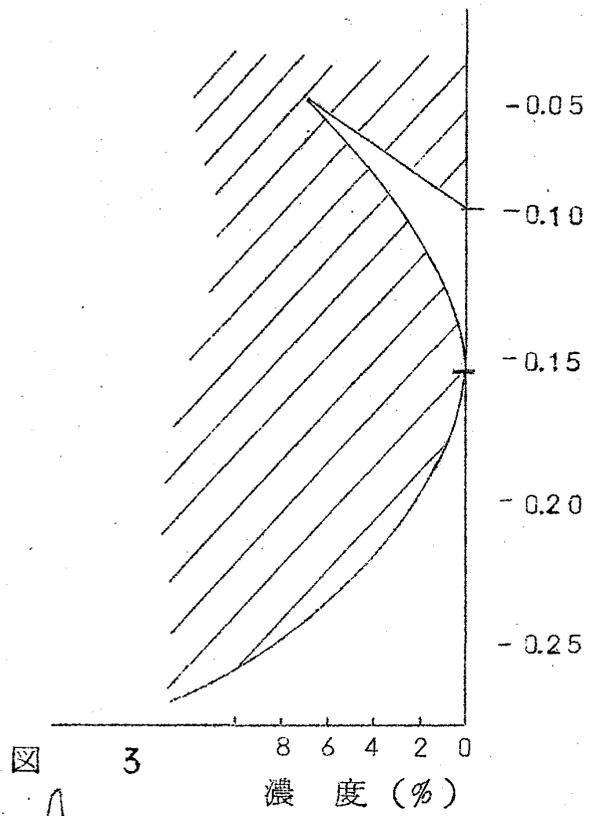
図 3. $\Delta/T = 0.4$ の場合の状態密度の端の濃度依存性。不純物帯は, 不純物準位の上下に \sqrt{c} で成長していく。母体の方は, 不純物準位ができたために (レーリーの定理に従って) 押し上げられていく。5% の付近で遂に状態密度曲線が融合する。

図 4. $\Delta/T = 0.4$ のときの, 不純物濃度 (a) 12.5% (b) 6% (c) 3% に対する状態密度 (破線) 及び光吸収スペクトル (実線)。不純物帯の状態密度を積分すると, (a) では (切れこみより下をとって) 12.4% (b) で 6.0%, (c) で 3.0% となっていて, 不純物の濃度と一致している。しかし, 光吸収スペクトルでは, 不純物準位が浅いために母体の振動子強度が不純物の方に奪われてしまっている。不純物帯の部分で実線を積分してみると, (a) では (破線の切れこみより下の部分で) 8.14%, (b) では 7.16%, (c) では 5.27% になっている。不純物準位が母体の準位に近接しているために, 光吸収に見られる強度の割合は不純物の濃度とは一致しない。



混晶の電子状態

$\Delta/T=0.4$



$\Delta/T=0.4$

