

アモルファス系の格子模型*

京工織大工芸学部 小田垣 孝

1 はじめに

物理現象を解析する場合、その現象の起る場（“舞台”）とその場の中で様々な振舞いをする物体（“役者”）とを明確にして考えると分かりやすい場合が多い。¹ 例えば、金属の電気伝導では陽イオンの周期的な配列が舞台を提供し、そこを動き回る電子が役者である。光ファイバーでは、クラッドで囲まれたコアが舞台となって役者たる電磁波を伝播させる。また、ニューラルネットワークではニューロンの網を舞台、電気刺激を役者と考えることができる。系の性質を論じるには、役者の特徴だけでなく舞台の構造も考えに入れる必要がある。舞台の構造は、その幾何学的配列が規則的か否か及び配列される物体が規則的か否かによって図1のように分類できる。ここでは、便宜的に幾何学的配列が規則的なものを“格子”，不規則的なものを“アモルファス”と呼ぶことにする。さらに格子については、配列される物体が規則的か否かに従って“規則格子”，“不規則格子”に分類する。同様にアモルファス系は、その構成要素に乱雑さの無い単純アモルファスと構成要素が乱雑なコンプレクスアモルファスとに分類できる。格子系に対しては、その特徴を生かした様々な方法が確立されている。例えば、規則格子では、ブロッホの定理が成り立ち、大抵の場合その性質はルーティン的に論じることができるようになっている。不規則格子に関しても、アンダーソン局在、不純物状態、スピングラス等の研究を通して、多くの方法が提案されている。これらに比べてアモルファス系は、構造の複雑さの故に確たる方法論がまだ確立されておらず、得られている知見も格子系に対するものと比べると微々たるものにすぎない。アモルファス系を扱うには、その構造の本質的なところを考慮に入れつつ何等かの単純化を行ない、取り扱い得るモデルを作ることが必要となる。この論文では、不規則格子について開発された方法を援用した単純アモルファス系の取り扱い方を、ホッピング伝導、電子状態、ガラス転移に主眼をおいて述べることにする。

2 ホッピング伝導

ある種の不純物半導体の ac 伝導度は、図 2 に示すようにその実部が、(1) 有限の dc 極限を持つ、(2) 振動数の増加関数である、(3) 数桁にわたる振動数領域で巾法則に従う、という特徴を示す。² この不純物伝導は、キャリアー密度の不純物濃度依存性の解析から、中性ドナーからイオン化されたドナーへの、フォノンを介するホッピングによることが示されている。³ このようなホッピング過程は、本質的にストキャステック(随機的)であり、通常次のようなマスター方程式で記述される:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(s, t | s_0, 0) = -\Gamma_s P(s, t | s_0, 0) + \sum_{s' \neq s} w(s, s') P(s', t | s_0, 0). \quad (1)$$

$P(s, t | s_0, 0)$ は $t = 0$ で s_0 にあったキャリアーが時刻 t に s に見出される確率であり、 s からの確率の流出を表す

$$\Gamma_s = \sum_{s' \neq s} w(s', s) \quad (2)$$

は、全確率 $\sum_s P(s, t | s_0, 0) = 1$ の保存を保証している。問題は、 s' から s への跳躍頻度 $w(s, s')$ が $|s - s'|$ の関数として与えられ、⁴ キャリアーの局在する不純物の分布が定まったときに、 $P(s, t | s_0, 0)$ を求め、さらにそれから拡散係数等を決めることである。不純物の位置 $\{s\}$ がランダムであるので (1) 式を解いて $P(s, t | s_0, 0)$ を解析的に求めることはできない。1次元系の場合は最近接不純物サイト以外の点へのジャンプを無視すると、問題を1次元の不規則格子の問題に厳密に還元することができる⁵が、不純物半導体は3次元系であるのでこのような単純化はできない。そこで次のような格子模型を用いた近似法を導入する。まず任意の不純物の位置を s とし、 s のまわりの空間を z の部分にわけ。(図3参照) その中の一つの部分の中で、 s にもっとも近い不純物を s' とし、この対 (s, s') をランダムな単位とし、それ以外は乱雑さのないコヒーレントな媒質とする。コヒーレントな媒質は、配位数 z のある格子とし、その中でのキャリアーの運動はノンマルコフ的な

$$\frac{\partial}{\partial t} P_C(s, t | s_0, 0) = \int_0^t w_c(t - \tau) \left[\sum_{s' \neq s} P_C(s', \tau | s_0, 0) - z P_C(s, \tau | s_0, 0) \right] d\tau \quad (3)$$

に従うと仮定する。(マスター方程式 (1) に従う $P(s, t | s_0, 0)$ のアンサンブル平均が、ノンマルコフ的な方程式に従うことが厳密に示されている。⁵) コヒーレントな跳躍率 $w_c(t)$ は、拡散係数の表式に現われる $P(s, t | s_0, 0)$ のラプラス変換の平均がコヒーレントな系のそれと一致するという要請をおいて決定する。この条件を具体的に書下すと⁶

$$\left\langle \frac{\tilde{w}_C(u) - w(s, s')}{1 - 2(\tilde{P}_C - \tilde{P}'_C)[\tilde{w}_C(u) - w(s, s')]} \right\rangle = 0, \quad (4)$$

但し、 $\tilde{\sim}$ を付けた量はラプラス変換した量を表わし、コヒーレント媒質に対する遷移確率を $P_C \equiv P_C(s_0, t | s_0, 0)$, $P'_C \equiv P_C(s'_0, t | s_0, 0)$ (s'_0 は s_0 の再近接格子点) とかいた。平均 $\langle \dots \rangle$ は $r \equiv |s - s'|$ の分布、ヘルツ分布

$$N(r) = \frac{4\pi N_D r^2}{z} \exp\left(-\frac{4\pi N_D r^3}{3z}\right) \quad (5)$$

についてとる。(N_D はドナーの数密度である。) 跳躍頻度 $w(s', s)$ として簡単化した

$$w(s', s) = W_M \exp[-|s' - s|/R_D] \quad (6)$$

を採用する。 R_D は、ドナーレベルの有効ボーア半径の半分である。コヒーレントな媒質としては \tilde{P}_C が $\tilde{w}_C(u)$ によって

$$\tilde{P}_C = 2[u + z\tilde{w}_C(u) + \{u(u + 2z\tilde{w}_C(u))\}^{1/2}]^{-1} \quad (7)$$

で与えられるような格子を採用することにする。このようにして求められた ac 伝導度の実部は、図 2 に実線によって示されている。実験との一致は極めて良好である。図 2 からわかるように ac 伝導度は振動数の極めて広い範囲で振動数の巾関数 ω^s として表わされ、指数 s はこの近似の範囲で

$$s \sim \exp[-3.5(4\pi N_D R_D^3)^{1/3}] \quad (8)$$

という N_D に対する依存性があることが示される。⁷

3 電子状態

前節で見たホッピング伝導は、強く局在した電子による伝導過程である。アモルファス系における電子の局在はどのように起こるのであろうか。不純物に付随した電子を記述する最も簡単なモデルは松原-豊沢模型⁸である。次の強結合ハミルトニアンを考える:

$$H = \sum_{n \neq m} |n\rangle v(r_{nm}) \langle m|. \quad (9)$$

ここで、 $|n\rangle$ は \mathbf{r}_n にある不純物原子に付随した電子軌道を表わし、 \mathbf{r}_n と \mathbf{r}_m にある電子軌道間のトランスファーエネルギー $v(r_{nm})$ はそれらの間の距離 $r_{nm} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$ の関数である。 $|n\rangle$ を有効ボーア半径 a_B を持つ水素の 1s 軌道とすると $v(r_{nm})$ は

$$v(r_{nm}) = -V_0(1 + r_{nm}/a_B) \exp(-r_{nm}/a_B) \quad (10)$$

で与えられる。⁸ 問題は $v(r_{nm})$ がランダムであることによって電子の局在が起こるかどうかである。

前節で用いたのと同様の方法を用いて、不規則格子における局在の問題に対して開発された方法を援用する。不純物原子のまわりの $1/z$ の空間の中で再近接不純物原子のみを考え、これら二つの不純物原子の対をランダムな単位とする。この対以外は、配位数 z 、サイトエネルギー σ_d 、トランスファーエネルギー σ_{od} をもつコヒーレントな格子とする。 σ_d, σ_{od} はホモモルフィッククラスター CPA⁹ を用いて決定する。取り出した対の間の距離は勿論 (5) 式のヘルツ分布に従う。CPA の条件を具体的に書き下すと、

$$\int_0^\infty N(r)\bar{V}(r)[\bar{1} - \bar{G}\bar{V}(r)]^{-1}dr = 0. \quad (11)$$

ここで

$$\bar{V}(r) = \begin{pmatrix} -\sigma_d/z & v(r) - \sigma_{od} \\ v(r) - \sigma_{od} & -\sigma_d/z \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\bar{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$\bar{1}$ は 2×2 の単位行列である。また G_{ij} は、グリーン関数の行列要素であり、サイトエネルギー 0 、再近接トランスファーエネルギー V を持つ格子の状態密度 $D(E)$ によって

$$G_{11} = G_{22} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(E')}{E - \sigma_d - \sigma_{od}E'/V} dE', \quad (14)$$

$$G_{12} = G_{21} = [(E - \sigma_d)G_{11} - 1]/z\sigma_{od} \quad (15)$$

として与えられる。さらに電子状態の局在は所謂 $L(E)$ 法¹⁰によって決定する。即ち

$$L(E) = K\hat{V}|G_{11} - G_{12}G_{21}/G_{11}|, \quad (16)$$

$$\ln \hat{V} = \int_0^\infty N(r) \ln |v(r)| dr$$

としたとき、 $L(E) = 1$ を満たす E がモービリティエッジとなる。図4はこのようにして求められたバンドエッジとモービリティエッジを示す。¹¹ この図からおよそ $N_D^{1/3} a_B = 0.252$ のところでアンダーソン転移がおこることがわかる。この値は、多くの系で知られている金属-非金属転移点と極めてよい一致を示す。¹² なお、図4でバンドが対称になっているのは、有効格子として単純立方格子を用いたためである。有効格子として例えば面心立方格子を用いると、バンドは非対称となって松原-豊沢の得たものと近いものが得られる。アンダーソン転移点は有効格子の形状にはほとんど依存しない。

4 過冷却単純液体のガラス転移

過冷却単純液体のガラス転移点近傍における原子のダイナミクスには、(1) 拡散係数の急激な減少とともに余剰拡散が見られる、(2) 平均二乗変位が時間 t の一次関数からずれる異常拡散を示す、(3) 中間散乱関数が引延ばされた指数関数型になる、(4) ノンガウシアンパラメーターが減衰しなくなること等、平衡状態にある液体内の原子のダイナミクスとは異なった特徴が見られる。¹³ ガラス転移点近傍では、原子は微小振動を繰り返しながら時折大きなジャンプ運動を行なう。長時間領域における系の性質は、主に原子のジャンプ運動によって決められる。ある原子に着目すると、その原子の跳び移れる先の数及び跳ぶ距離は、どの原子についても大差はないが、単位時間にジャンプする回数は原子の周りの環境によって様々な値を取り得るものと考えられる。そこで、配位数 z の格子を考え、原子の運動はその格子点上に限られるが、格子点 s からジャンプする頻度 w_s が分布

$$\Phi(w_s) = \begin{cases} \frac{\rho+1}{w_0^{\rho+1}} w_s^\rho & 0 \leq w_s \leq w_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (17)$$

で与えられるようなモデルを考えることにする。 ρ はこのモデルのパラメーターであり、系の温度や密度等に依存する量である。原子のストキャステイックな運動はトラッピング拡散型のマスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(s, t | s_0, 0) = \sum_{s'} [w'_s P(s', t | s_0, 0) - w_s P(s, t | s_0, 0)] \quad (18)$$

で記述されるとする。原子の運動がこのモデルで記述されるとすると、 $\rho = 0$ で系の静的拡散係数 D がゼロとなることが厳密に証明される。有限の振動数或いは $t < \infty$ における系の振舞いは (18) 式の解 $P(s, t | s_0, 0)$ から決定される。第2節で用いたコヒーレントな媒質を用いた近似を用いて $P(s, t | s_0, 0)$ を求めることができる。¹⁴ 振動数に依存する拡散係数は $a^2 \tilde{w}_C(i\omega)$ (a は系の長さのスケール) で与えられ、そのラプラス逆変換から平均二乗変位等の物理量を求めることができる。¹⁴ 図5に様々な物理量の振舞いを示す。静的拡散係数 D は、 $\rho \leq 0$ でゼロとなり、 $\rho = 0$ をこのモデルのガラス転移点と考えることができる。平均二乗変位の漸近的な振舞いを表わす指数 $\theta [\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \sim t^\theta \text{ as } t \rightarrow \infty]$ は、 $\rho < 0$ では $\theta < 1$ となり、異常拡散を示す。それと同時に $\rho < 0$ では、ノンガウシアンパラメーター $A(t)$

$$A(t) = \frac{3 \langle\langle r^4 \rangle\rangle}{5 \langle\langle r^2 \rangle\rangle^2} - 1 \quad (19)$$

の $t = \infty$ に於ける値 $A(\infty)$ が有限となり、それをこの転移のオーダーパラメーターと考えることができる。¹⁴

実際の計算機実験等では、 $t = \infty$ での性質を調べることは不可能であり、利用できる計算機時間の限界での観測によって物理量が決定される。図5の破線は有限時刻において観測された場合の、それぞれの物理量の様子を示している。これによると、有限時刻で観測された物理量を用いると、転移点より上でも見掛け上ガラスのような振舞が見られることがわかる。見掛け上のガラスが表われるのは、トラッピング拡散モデルでは $\rho < 1$ でいわゆる準異常拡散となるからである。¹⁵ 実際、ソフトスフェア系分子力学によって観測されている $\Gamma = 1.45$ (Γ はソフトスフェア系のカップリングコンスタント) 付近の異常が準異常拡散の始まりとして理解できることが示されている。¹⁶

5 おわりに

アモルファス系は、その幾何学的構造の不規則性のために、系の局所的構造を考慮に入れた取り扱いを行なうのが極めて難しい。本稿で述べた方法は、構造の特徴を反映させながら単純アモルファス系を不規則格子の問題に還元する方法を提供しており、ここで示した応用の範囲ではかなり有用な結果を与える。

格子模型でアモルファス系を記述する場合、両者の系の並進対称性の違いからいくつかの問題が生じる。格子系には、その並進対称性からブリュアンゾーンが存在する。例えば、波数ベクトルに依存する物理量を論じる場合、波数ベクトルが小さいときはほぼ問題がないが、波数ベクトルがブリュアンゾーンの境界付近にあるときにはその差が顕著に現われる。波数ベクトルの比較的大きなところまで格子模型を用いるには、系の長さのスケールより遙かに短い格子定数を持つ格子を考えればよいが、同時に格子上の長距離の効果も考慮に入れる必要が生じる。この方向の試みはまだ行なわれていない。

もう一つの問題点は、アモルファス系では配位数が明確に定義できないことである。通常、対分布関数の最初のピークの下面積から平均の配位数が定義されるが、実際には個々の原子の周りの配位数には分布があるはずであり、その効果も取り入れる必要があると考えられる。上で述べた格子模型では z はグリーン関数等の性質を決める一つのパラメーターに過ぎない。従って、 z をアジャスタブルなパラメーターとして実験事実等と結果を合わすのに用いて、幾分とも配位数の分布の効果を取込むことができる。この方向の試みは、アモルファス系におけるパーコレイションの問題で行なわれている。¹⁷

* この原稿は、京都工芸繊維大学知覚情報処理解析システムを用いて作成されたものである。

参 考 文 献

1. 松田 博嗣, 日本物理学会誌 **26**, 263 (1971).
2. M. Pollak and T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **122**, 1742 (1961).
3. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev.* **B7**, 4491, 4502 (1973).
4. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
5. M. Lax and T. Odagaki, “*Macroscopic Properties of Disordered Media*”, R. Burridge ら編, (Springer, New York, 1982), p. 148.
6. T. Odagaki and M. Lax, *Phys. Rev.* **B24**, 5284 (1981).
7. M. Lax and T. Odagaki, “*Random Walks and Their Applications in the Physical and Biological Sciences*”, M. F. Shlesinger, B. J. West 編, (AIP, New York, 1984), p. 133.
8. T. Matsubara and Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **26**, 739 (1961).
9. T. Odagaki and F. Yonezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 379 (1979).
10. D. C. Licciardello and E. N. Economou, *Phys. Rev.* **B11**, 3697 (1975).
11. A. Puri and T. Odagaki, *Phys. Rev.* **B24**, 5541 (1981).
12. P. P. Edwards and M. J. Sienko, *Phys. Rev.* **B17**, 2575 (1978).
13. Y. Hiwatari, H. Miyagawa and T. Odagaki, *J. Sol. State Ionics* (印刷中); 樋渡保秋, 宮川博夫, 小田垣孝, 日本物理学会誌 **46**, 90 (1991).
14. T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev.* **A41**, 929 (1990).
15. T. Odagaki, *Phys. Rev.* **B38**, 9044 (1988).
16. T. Odagaki and Y. Hiwatari, プレプリント.
17. T. Odagaki and M. Lax, *Phys. Rev.* **B36**, 3851 (1987); T. Odagaki, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 1013 (1989).

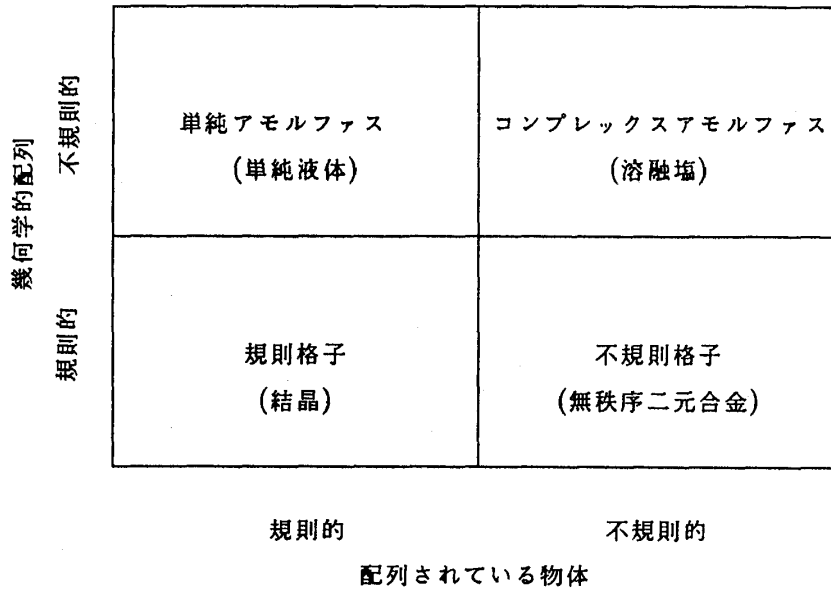


図1 物理現象の起こる舞台の分類. () 内はプロトタイプを示す。液晶や準結晶は、格子系とアモルファス系の間位置する。

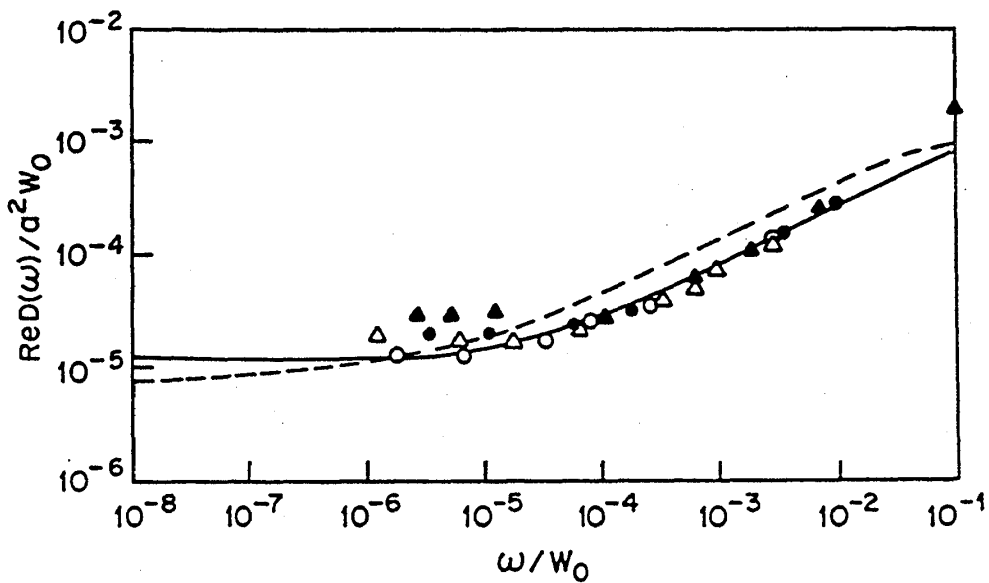


図2 P を添加した Si の ac 伝導度実部の振動数依存性を示す。○△●▲の記号は種々の温度における測定値を適当な量でスケールしたものである。² 実線は格子模型による結果である (文献 6 より)。破線は CTRW 法³ の結果である。

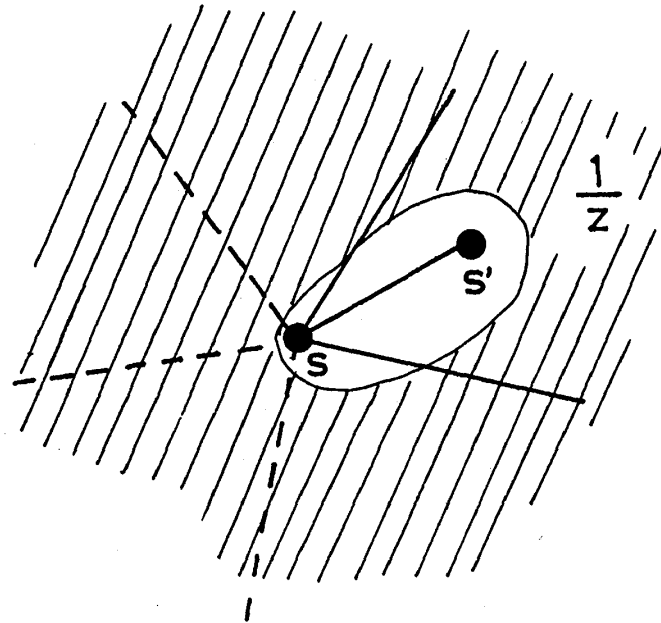


図3 着目した不純物原子の周りの空間を z 個に分割し、その中の一つの部分の中にある再近接不純物原子を取上げる。これらの原子対をランダムな単位とし、それ以外はコヒーレントな媒質とする。このような系の平均がコヒーレント媒質のものと一致するという条件からコヒーレント媒質を決定する。

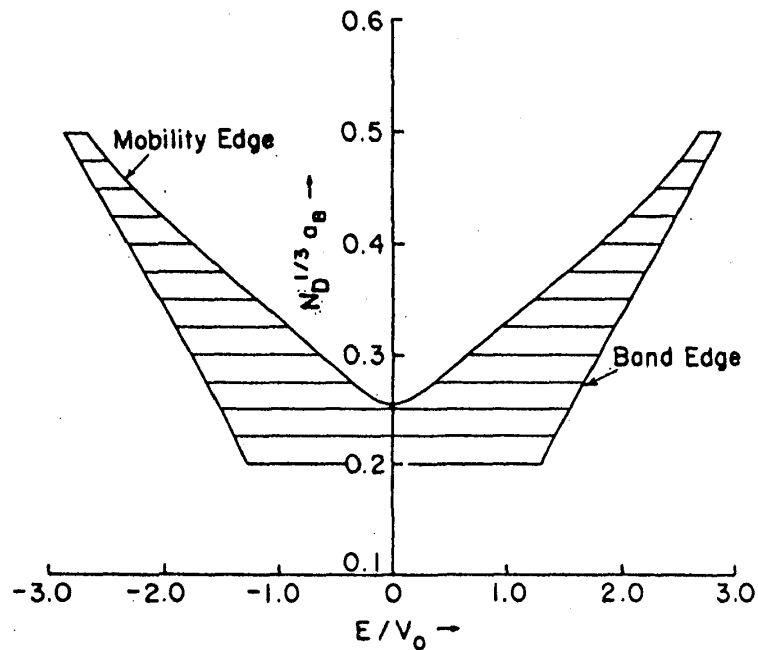


図4 アモルファス系強結合模型のバンドエッジとモービリティエッジ. $N_D^{1/3} a_B = 0.252$ 以下の密度で全ての状態が局在するようになる (文献 11 より).

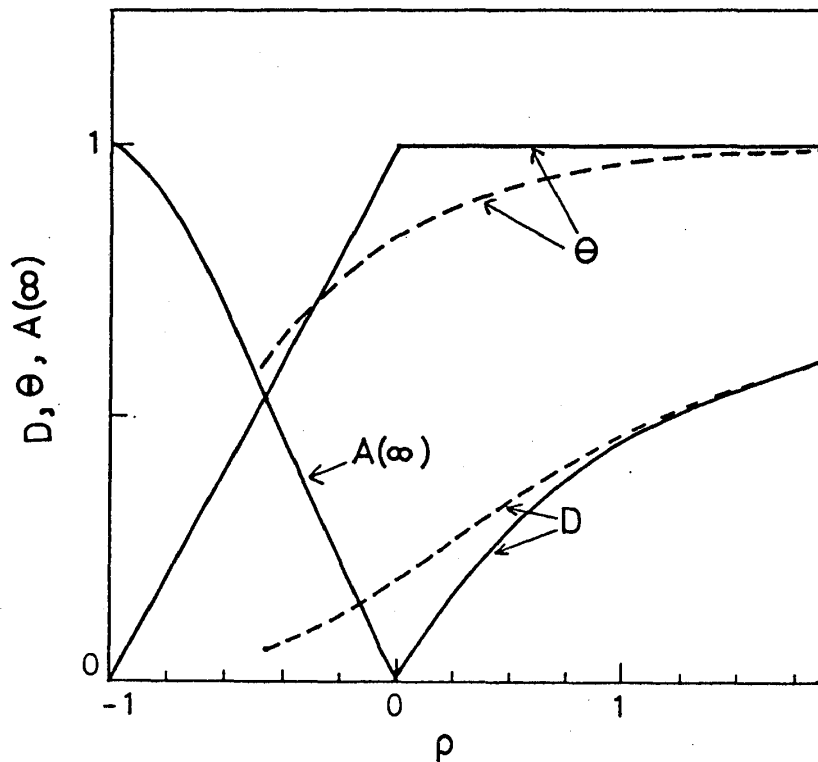


図5 トラッピング拡散模型で予想されるガラス転移点近傍の振舞い. D は拡散係数, θ は平均二乗変位の漸近的振舞いを決める指数, $A(\infty)$ はノンガウシアンパラメータの $t = \infty$ における値である. 破線は, 有限時刻で決定された見掛け上の値の振舞いを示す. $t = \infty$ の観測では $\rho = 0$ でシャープな転移が見られるが, $t < \infty$ で観測された量はシャープな転移を示さない.