

セル法による混晶の理論 II

セルフコンシステントな方法

東大理 塚 田 捷

不規則系の物性ではミクロな原子配置が直接反映する場合と、ミクロな配置について平均されたバンド的性質が現れる場合の両極限が考えられる。クラスターの局在準位やランダムチェーンの振動数分布に現れる複雑なピークは前者の例であり、 $G_e - S_1$ 合金の基礎吸収端の濃度変化は後者の例である。多くの現象ではエネルギー域、問題にする物理量、濃度、構成原子の類似性等に応じて、この両極限の中間的様相を示すはずであり、これらを統一的に記述する理論が必要である。その一つは米沢、松原によるグリーン関数の摂動展開法¹⁾であり、バンド的極限から出発して微視的な原子配置の効果を組織的に高次の項でとり込む事がなされている。以下に報告する“セル法”²⁾は微視的な配置効果の主要部を、第一近似からとり入れる一つの試みである。

まず結晶を形、大きさの等しい小部分に分割してこれをセルと名づける。次にある一つのセルに注目して、この外部を平均化された媒質の様に考えた時の（セルの）グリーン関数を、セル内のあらゆる原子配置について求める。

一方これらのグリーン関数の平均値は、媒質と考えた外部の性質を決定するグリーン関数の各セルについて対角的な部分と一致するはずであり、この条件から求める結晶のグリーン関数を決定する事ができる。上の方法は考えている電子と十分隔った領域では、原子配置については平均された効果しかかかないという物理的考察に基くのである。³⁾

さて強結合近似で、共鳴積分は最近接原子間にしかなく、しかもそれは原子の種類によらないモデルを考えよう。この系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_n E_n a_n^+ a_n + \sum_{nm} J_{nm} a_n^+ a_m \quad (1)$$

与えられる。但し、 E_n は n が A 原子のとき E_a 、B 原子のとき E_b である。セル内の原子数を m として、 m 行 m 列のグリーン関数行列 G^{ij} 、共鳴積分行列 J^{ij} を次の様に定義する。

$$(G^{ij})_{st} = \langle 0 | a_{(i,s)} \{z - \mathcal{H}\}^{-1} a_{(j,t)}^+ | 0 \rangle \quad (2)$$

$$(J^{ij})_{st} = J_{(i,s), (j,t)} \quad (3)$$

ここに i, j はセルの名前, s, t はセル内の原子を指定する番号である。さて G^{ij} の平均を

$$\langle G^{ij} \rangle = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \} / (A - J_{\mathbf{k}}) \quad (4)$$

の形において, m 次の行列 $A(z)$ を求めよう。この近似では, 小野寺⁴⁾ によって考察された様に, 同時に二つ以上の異なるセル内の原子配置を完全には見分ける事はできない。しかし“セル法”の方針からすればこの近似は自然である。一般のセル i が孤立してあるときのグリーン関数を $\mathcal{G}_i$ と書くと, 結晶内で注目したセル 0 のグリーン関数は

$$G^{00} = (\mathcal{G}_0^{-1} - \mathcal{J})^{-1} \quad (5)$$

とかける。 $\mathcal{J}$ は外部の効果を表わしセル 0 内の原子配置に依存しない。その具体的な形は

$$\mathcal{J} = \sum_{ij} J^{oi} G^{v,ij} J^{jo} \quad (6)$$

$$G^{v,ij} = G^{ij} + \sum_{st} G^{is} V^{st} G^{tj} + \dots \quad (7)$$

$$V^{ij} = -(\delta_{io} + \delta_{jo}) (J^{ij} - \delta_{ij} J^{ii})$$

で与えられる。(7) の右辺で積の平均値を, 平均値の積で近似すれば $\mathcal{J}$ の平均は

$$\langle \mathcal{J} \rangle = A - N \left\{ \sum_{\mathbf{k}} (A - J_{\mathbf{k}})^{-1} \right\}^{-1} \quad (9)$$

で与えられる。但し $J_{\mathbf{k}}$ は $J^{ij} - \delta_{ij} J^{ii}$ のフーリエ変換である。(5) 式で $\mathcal{J}$ を $\langle \mathcal{J} \rangle$ でおき換える近似をすれば, A を決定する方程式

$$(1/N) \sum_{\mathbf{k}} (A - J_{\mathbf{k}})^{-1} = \left\langle \left\{ z - H_0 - A + \frac{1}{(1/N) \sum_{\mathbf{k}} (A - J_{\mathbf{k}})^{-1}} \right\}^{-1} \right\rangle \quad (10)$$

が得られる。但し H_0 は孤立したセルに対する (m 次の行列の形で書かれた) ハミルトニアンであり, セル内の具体的な原子配置に従って決まる。(10) 式で解かれた A によって, (4) 式から結晶のグリーン関数が求められる。

得られた結果について簡単な考察を試みよう。まず, (10) 式の右辺を $z - \langle H_0 \rangle - A + \left\{ (1/N) \sum_{\mathbf{k}} (A - J_{\mathbf{k}})^{-1} \right\}^{-1}$ でおき換えれば

$$A = z - \langle H_0 \rangle$$

$$\therefore \langle G^{ij} \rangle = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \} / (z - \langle H_0 \rangle - J_{\mathbf{k}})$$

が得られる。この結果は virtual crystal model の近似と等しい。次にセルに一つの原子を含むとき,

$$A = z - C_A \epsilon_A - C_B \epsilon_B - \mathcal{G} \quad (11)$$

$$\langle G^{ii} \rangle = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} (A - J_{\mathbf{k}})^{-1} = G \quad (12)$$

によって $\mathcal{G}$, G を定義すれば (10), (12) は小野寺の内挿式 (文献 (4) の (2.11) 式) と一致する事が容易に示される。

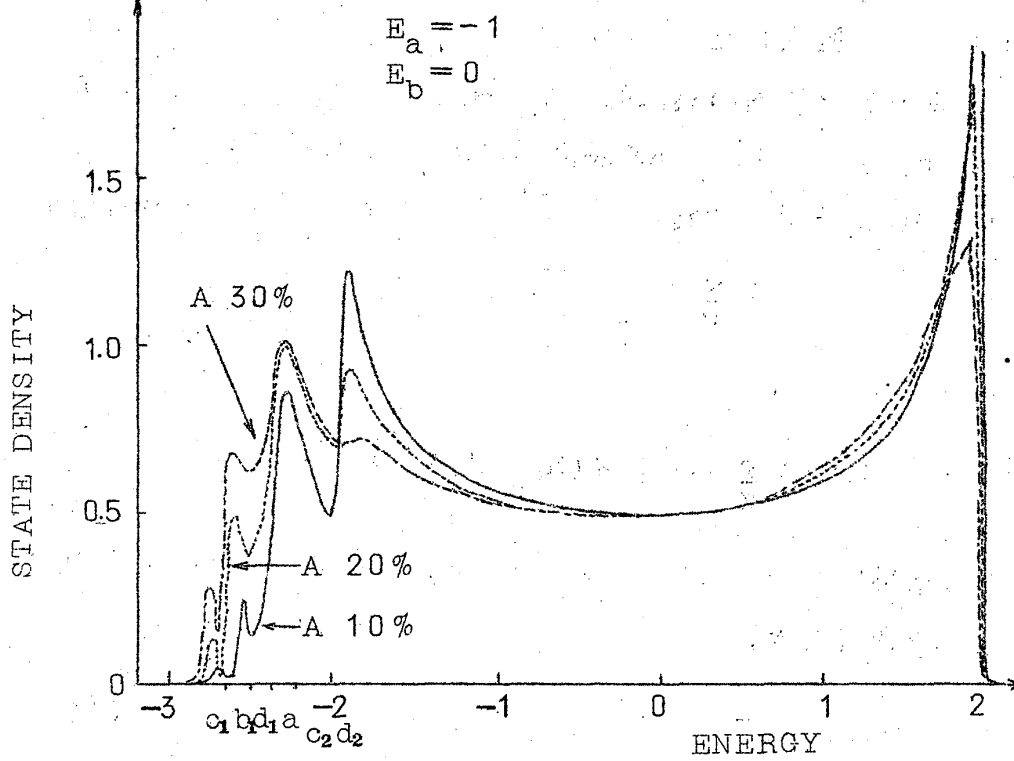
上述の方法によれば, A, B = 元合金に第三の原子 C を入れたとき, その不純物準位をきめる問題や, 殆んどオーダーした二元合金のバンドギャップが, オーダーの減少につれ崩れてゆく様子などを調べる事も容易にできる。

一次元の混晶でセルの中に 3 ケの原子が含まれる場合について行った数値計算を示す。

図 の 説 明

図 1, 2, 状態密度の濃度依存性。横軸, 縦軸の単位はそれぞれ, 共鳴積分 J , $1/\pi J$ である。純粹の B, A 結晶のバンドはそれぞれ $-2 \sim 2$, $-3 \sim 1$ の間にある。 a, b, c, d はそれぞれ完全 B 結晶の中の A のクラスター, $\dots BAB \dots$, $\dots BAAB \dots$, $\dots BAAAB \dots$, $\dots BABAB \dots$ の局在準位で, 準位が一つ以上あるときは低い方から順に番号を添える。 A, B の濃度

塚田捷



☒ 1

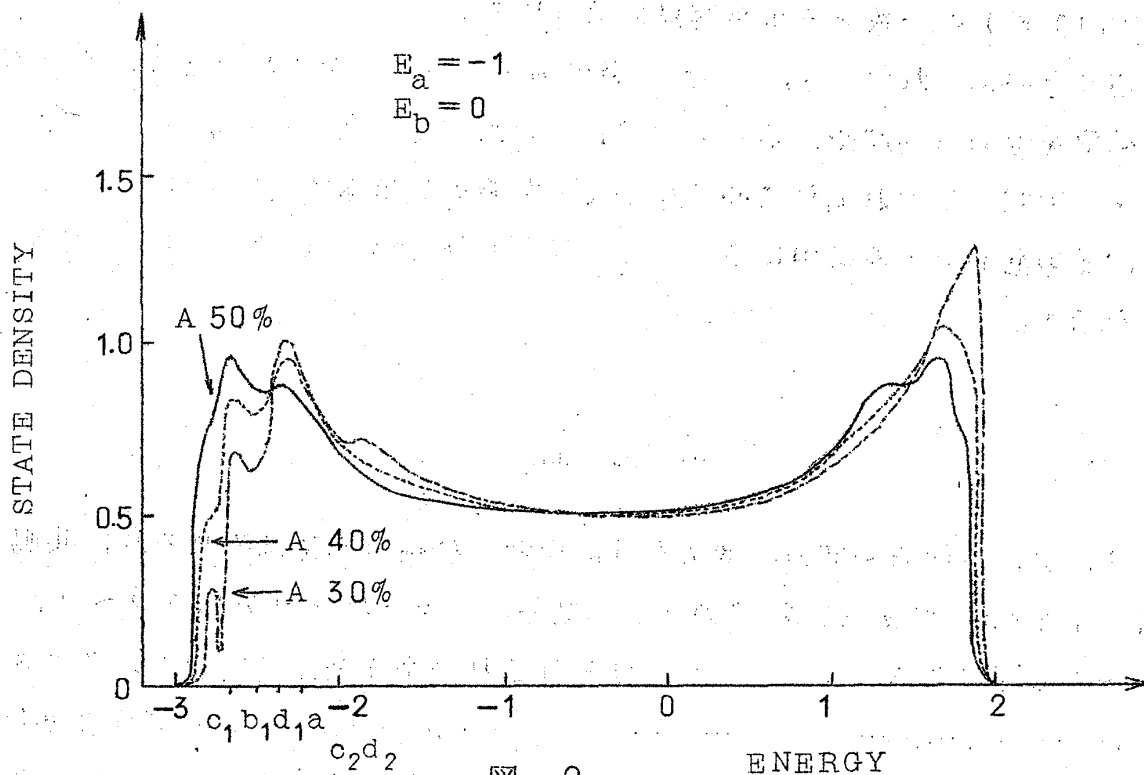


图 2

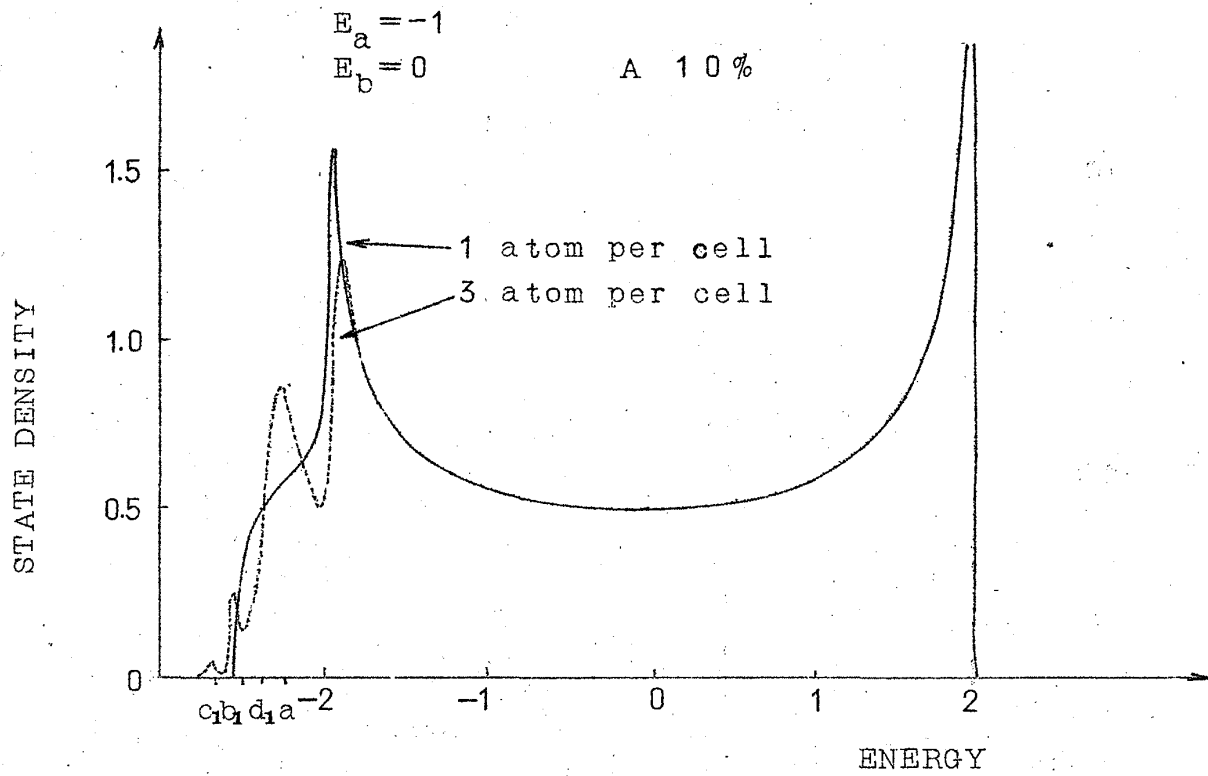


図 3

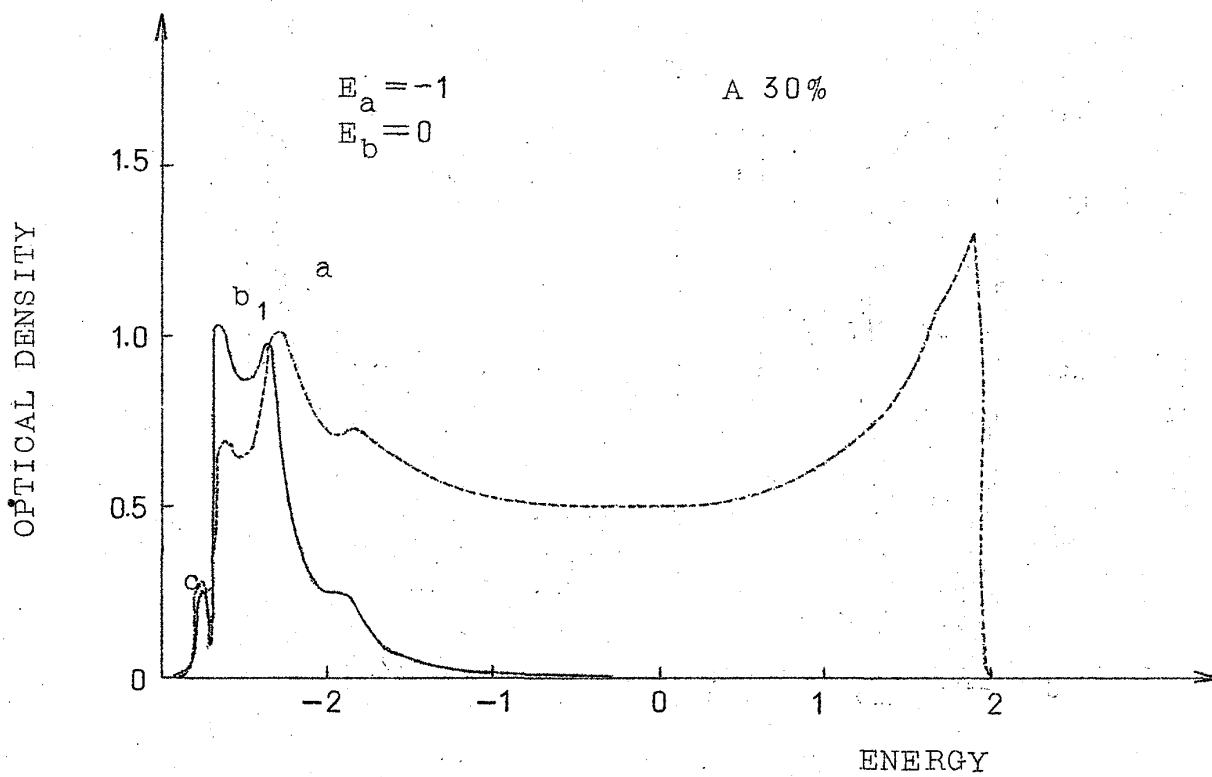


図 4

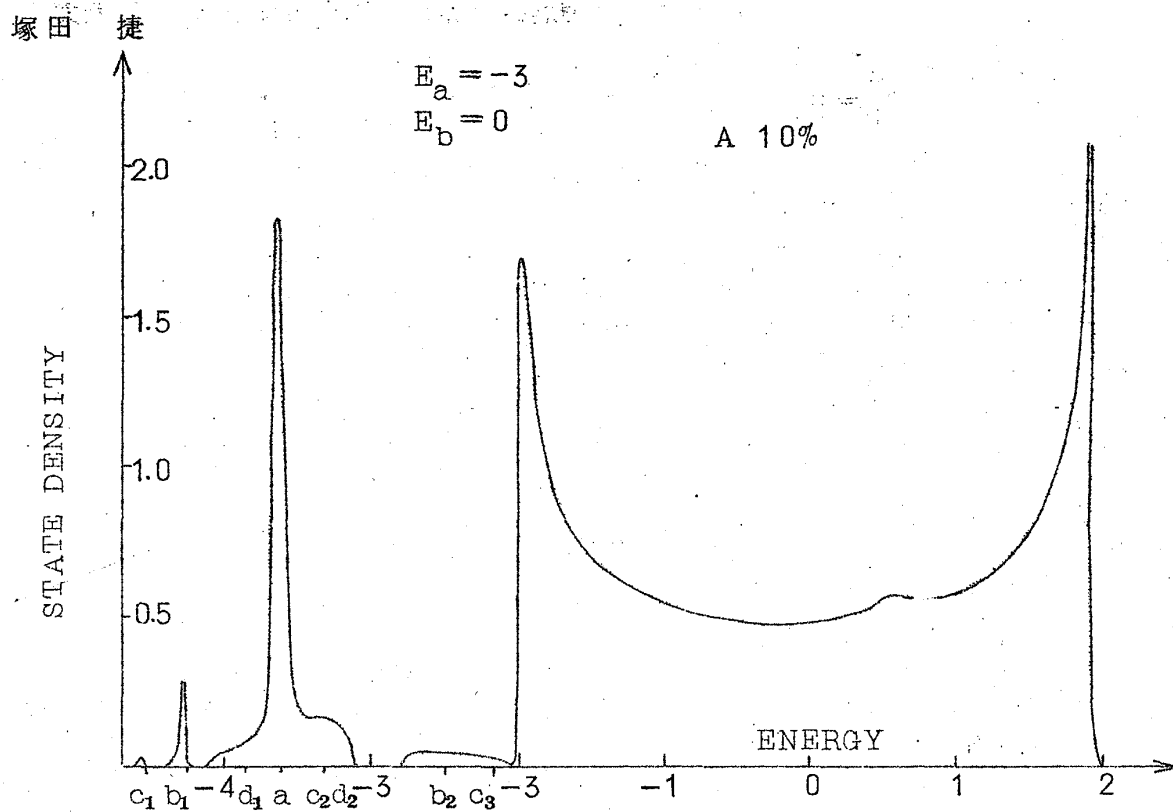


図 5

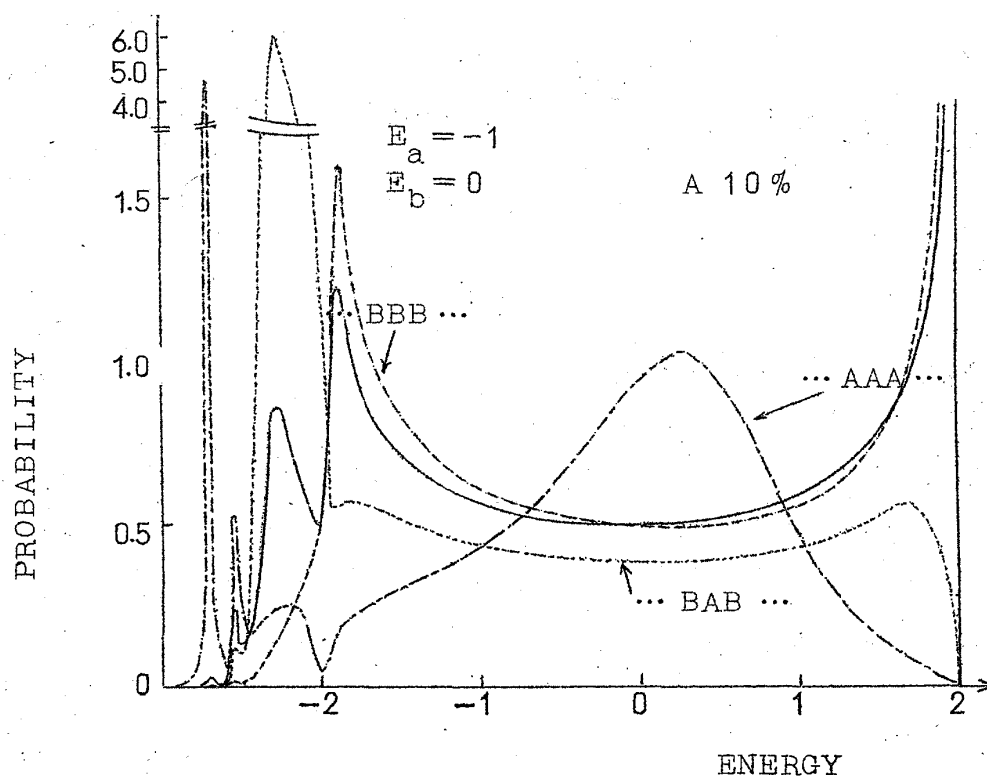


図 6

が 50% のとき図は -0.5 を中心として対称になる。

図 3, セルに 1 ケの原子を含む場合と 3 ケの原子を含む場合の比較。

図 A, E_a, E_b をエキシトンの励起エネルギーとし, A, B 原子の遷移双極能率を等しいと仮定したときの光吸収スペクトル。

図 5, $E_a = -3, E_b = 0$ A の濃度 10% のときの状態密度。

図 6, セルの原子配置を決めたときの中央の原子上の電子のエネルギー分布。

文 献

- 1) F. Yonezawa and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 35
(' 66) 357, 759
T. Matsubara and F. Yonezawa, Prog. Theor. Phys. 37
(' 67) 1946
米沢, 物性研究 10-2 (' 68) 118
- 2) 塚田, 物性研究 8-6 (' 67) F42
- 3) H. Matsuda Prog. Theor. Phys. Suppl. 36 (' 66) 97
- 4) Y. Onodera and Y. Toyozawa J. Phys. Soc. Japan 24 (' 68)
341