

8. 混晶のスペクトルギャップ

東教大理 戸田盛和

アルカリハライド型の結晶 KCl と $NaCl$ の混晶，あるいは $GaAs$ と $GaSb$ の混晶など——これを一般に AB と AC の混晶と呼ぶ——において格子振動スペクトルのギャップが存在するかどうか，という問題は，赤外線吸収スペクトルが混合に対して融合型か自己主張型かということと関係し，面白い問題である。松田はこの問題を明らかにし，特別なモデルについてギャップの存在条件を示した。堀は力の定数が変化しない限り，次元に関係なく，また隣接原子間の相互作用だけでなく，遠くの原子間の相互作用があっても，一般にギャップの存在条件が成立することを示した。堀の方法は *evaporation method* という。これは格子 AB において B 原子の中のいくつかの質量を段々小さくして最後に 0 にする。そのときの固有振動数の変化を吟味する。つぎにからになった格子点に原子 C を入れて，混晶を作り，そのときの固有振動数の変化を吟味するのである。しかしこの方法をよく調べてみると *evaporation* は必要でない過程であることがわかる。堀の方法は，*Rayleigh* の定理を十分に使うことが本質的なことである。さらに松田は 2 次形式の一般論から *Rayleigh* の定理と，ギャップの存在条件とを導き出した。

ここでは固有振動数の模式図に *Rayleigh* の定理を適用すれば，ギャップの存在条件は直ちに導かれることを示すのが目的である。

まず，規則格子 AB の振動数スペクトルを考えると，図 1 の左端のように *opt* バンド（上端 ω_L^B ，下端 ω_0^B ）と *acous.* バンド（上端 ω_a^B ）とから成る。図はわかりやすくするため，各バンドに 4 本ずつのレベルを書いてあるが，本当は（ A 原子，あるいは B 原子の数） $\times$ （次元数）だけのレベルが各バンドにあるわけである。2 次元，3 次元の場合は結晶格子の対称性による縮退もあるが，*Rayleigh* の定理を応用するためには，微小な非対称性を加えて，縮退をとり除いたと考えておくのがよい。非対称性はあとで無限小にした極限を考えればよい。

さて， AB 規則格子において，どれか 1 個の B 原子を C でおきかえると，各レベルは変位する。ここでは便宜上， B の質量よりも C の質量が小さいとする。

すなわち

$$M_B > M_C$$

とする（逆の場合も同様に考え得る，あるいはBとCとの役割りを取りかえれば同様）。Rayleighの定理によれば，1個の質量を小さくすれば，振動子系の固有振動数は必ず大きくなる。このとき，質量をかえる前の次に，高いレベルを越えることはない。したがって，レベルの変位は図1の左から2番目の $n_C = 1$ の模式図のようになる。各レベルが高い方へ変位している。

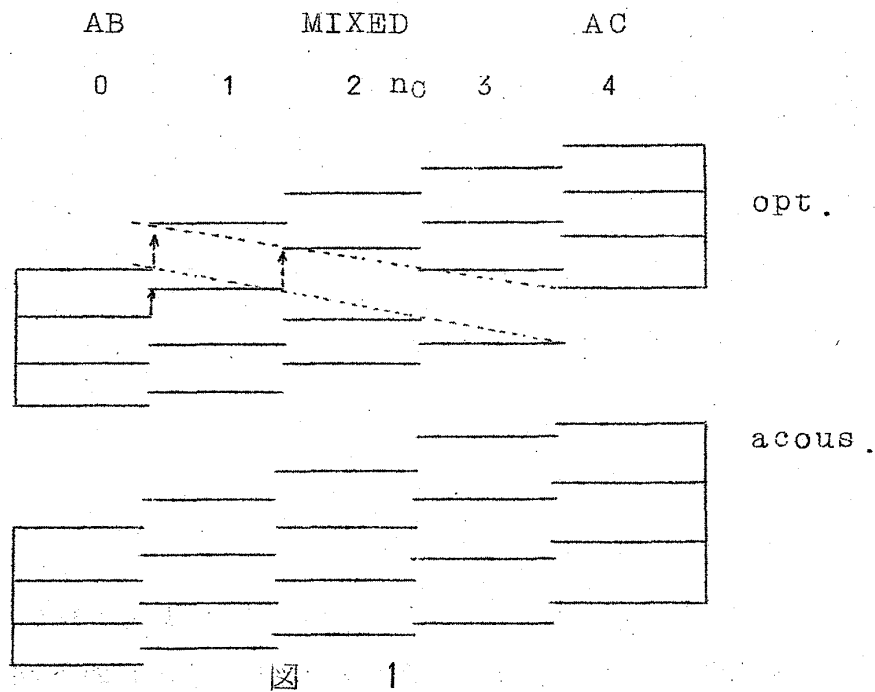


図 1

更にもう1個のB原子をCでおきかえると，レベルは $n_C = 2$ のように更に高く変位する。こうしてつぎつぎにB原子とC原子でおきかえると，最後にAC規則格子になる。これは図1で左から右へ到る変位をレベルに与える。図では1次元で原子の数はAが4個，BとCと合わせて4個のように書いてあるので $n_C = 4$ でAC格子に達しているが，これはただ図を簡単にするためで本質的なことでない。AC規則格子ではopt.バンドとacous.バンドに分かれていなければならない。これは図の右端で与えられている。

このようなレベルの変位は，マッチ棒を並べて考察すると容易である。この

とき特徴的なことは、左端のABと右端のAC格子では二つのバンドに分かれていることである。そして図1で右下がりの点線で示す曲線は、BとCでおきかえる順序に関係なく、つねに右下がりである。

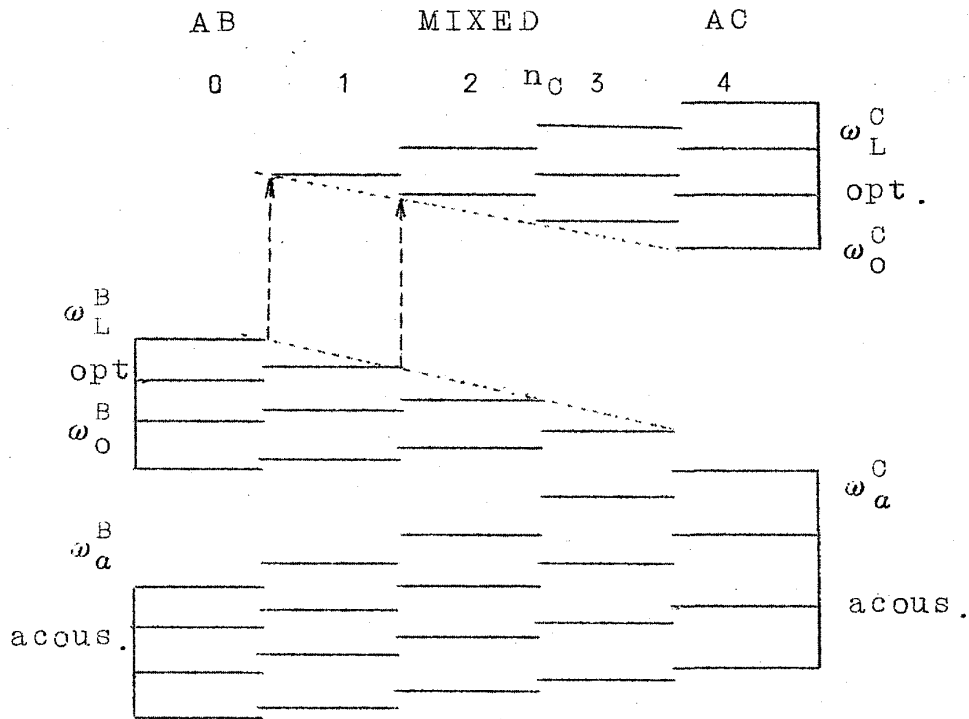


図 2

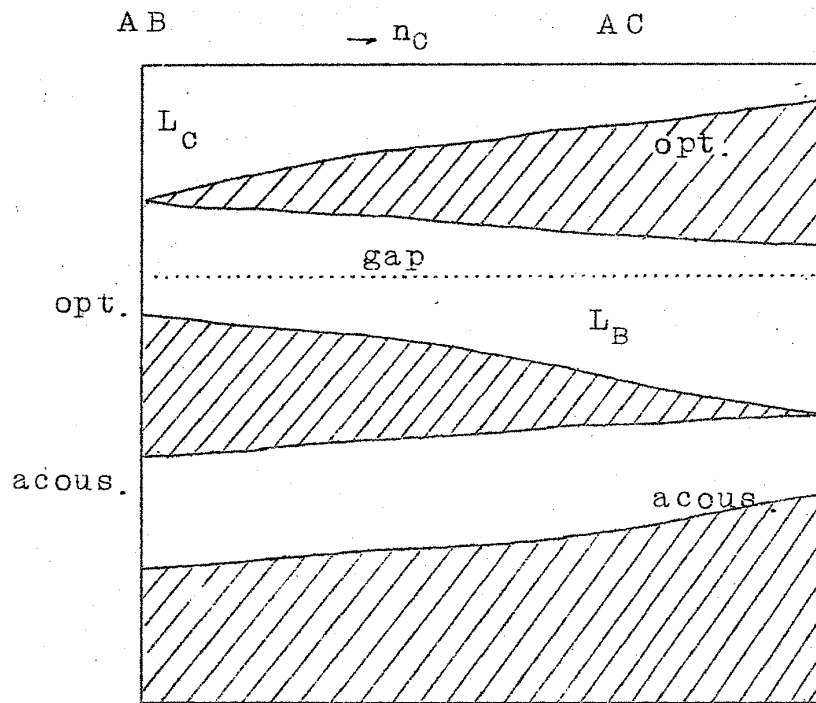
M_C/M_B を小さくするとABに比べてACのバンドはひろくなり、レベルの図は図2のようになる。このときAC格子のopt.バンドの下端 ω_O^C がAB格子のoptバンドの上端 ω_L^B よりも上にあれば、中間の混晶では、レベルの間にバンドギャップが存在することがわかる。これがギャップ存在の条件である。

図3は原子数が大きく、レベルが密集している状態を示している。acous.バンドの上にも混晶のギャップが存在する可能性があることがわかる(L_B , L_C は局在振動)。

以上は最隣接以外の原子間に相互作用があっても一般に成り立つ。特に最隣接原子間の相互作用だけのときは、上の条件を式で書くと、始めに松田が与えた条件になる。

BをCでおきかえたとき、原子間の相互作用がちがう場合にも、別のRay-

leighの定理が成り立つ。しかし、その結果は上のように簡単な条件にまとめられないようである。



Rayleighの定理によれば、相互作用（バネ）の1本を強いものでおきかえれば、レベルは必ず高い方へ変位する。弱いバネでおきかえれば、低い方へ変位する。この定理を応用するにはバネを1本ずつとりかえていかなければならない。

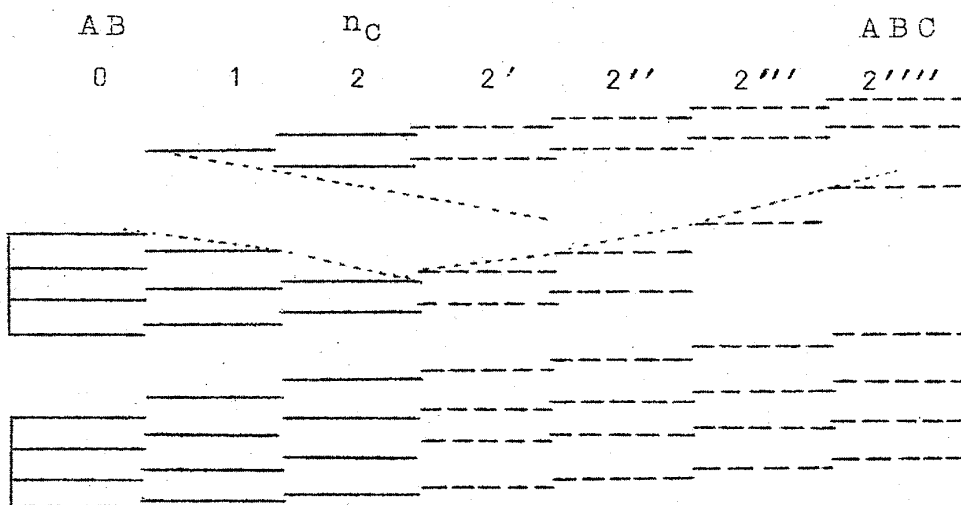


図 4

戸田 盛和

例えば図 1 のような場合，B を 2 個だけ C で置き換え，その際，バネは変化させないとする，図 1 の左の三列あるいは図 4 の実線のようなレベル変化が起こる。ここでバネを 1 本ずつ強いものでとりかえると，それにつれて $2'$ ， $2''$ ， $2'''$ ， $2''''$ のようなレベル変化（破線）が起こる。図 3 からわかるように，この混晶でギャップができるかできないかは判定することができない。

実際に混晶にするときバネは強くなるものも弱くなるものもあるであろう。簡単に $M_C < M_B$ で，相互作用がすべて（C で置きかえたとき）強くなるとしても，図 3 の場合のようにギャップの存在条件を導き出すことはできそうもない。この問題は更に研究が必要である。