

格子振動の場での電子及び励起子の動的性質

山口大(工) 松浦 満

§1. はじめに

格子が振動している場での電子及び励起子の性質はポ-ラロンの問題として古くから調べられている。¹⁾ 固体内での自由電子に対する光学型格子振動の影響を中間結合の方法により調べた Lee-Low-Pines の仕事は特に有名であり、電子がフォノンの衣を着てエネルギーを低下し、質量を重くする像が描かれている。固体の

格子振動には音響型と光

学型の2つの型がある。

表1で示したように、それぞれ4つのフォノンエネルギー ω_k と電子-フォノン結合定数 V_k の波数依存性が示され、電子に対

表1. 電子に対するフォノンの効果.

フォノンの型	波数依存性		電子-フォノン相互作用の距離性	電子の局在化の連続性	物理現象
	フォノンエネルギー	電子-フォノン結合定数			
音響型	$\propto k$	$\propto k^{1/2}$	近距離力	非連続	電子の局在化
光学型	定数	$\propto k^{-1}$	遠距離力	連続	エネルギーの低下 有効質量の増大

する格子振動がもたらす効果が異なり、そのポ-ラロン効果の物理的内容が異なる。格子振動場での電子はフォノンとの結合が大きくなると自発的に局在化するが、現実の3次元物質では光学型フォノンとの結合はそれほど小さく、音響型フォノンが局在化の原因になっている。このようなポ-ラロン効果が自由電子にくらべて粒子が1個多いワ-ア型励起子の場合や外場の中での電子ではどのようなになっているかがこの主題である。

§2. 励起子ポ-ラロン

格子振動を考慮しない場合、ワ-ア型励起子は電子(質量 m_1 , 電荷 $-e$)と正孔(質量 m_2 , 電荷 $+e$)がクーロン引力で結びついており、ハミルトニアンは

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (M = m_1 + m_2, \mu = m_1 m_2 / M, \epsilon_0: \text{動的誘電定数})$$

で表わされ、第1項の自由な重心運動と第2,3項の水素原子様な相対運動とに分けられる。光吸収で観測される励起子は光遷移行列要素の選別則より、運動量0の重心運動でS型の相対運動であり、そのエネルギー及び光吸収振動子強度は水素原子様状態のエネルギー $\epsilon_{ns} = -R_y / n^2$ 及び運動関数の原点での振幅の2乗 $|\psi_{ns}(0)|^2 = f_0 / n^3$ ($n=1, 2, \dots$, $R_y = me^4 / 2\epsilon_0 \hbar^2$, f_0 は定数)で与えられる。

このような結果は現実の物質では格子振動との相互作用により変化する、そのまゝおぼろげである。光吸収の後、光励起の状態に対応して格子緩和が起き、光放出、場合によっては無放射遷移が生じるが、ここでも格子振動が直接関係している。このように励起子の光学的性質には格子振動が重要な役割を果たしている。

2.1 音響型格子振動

自由電子の場合に音響型格子振動は結合が強くなるにつれて非連続的に自由型から局在型への局在化を引き起こすが、励起子の場合には重心運動の局在化の他に相対運動にも変化がみられる事が断熱近似を用いて基底状態に対して示されている²⁾。音響型フォノンとの相互作用の符号が電子と正孔と

同じである時は、相互作用が強くなるにつれて電子の局在化と正孔の局在化が近くなりやすくなり、それが重心運動の局在化と共に励起子半径の縮みを引き起こす。一方、符号が反対である時は、フォノンの相互作用が強くなると電子-正孔間の有効相互作用が斥力となり、電子と正孔が各々単独で局在した状態が生ずる。自由型励起子から局在型励起子への局在化には障壁があり、その大きさは基底状態で大きく励起状態で小さい事がアルカリハライドで知られている。これは光学型フォノンの相互作用の強さが基底状態と励起状態と違うためであると説明された。³⁾ フォノン場での自由型、局在型などの相図の基底、励起状態に対する結果の一般的な議論は示されていないが、なされる必要があると考える。⁴⁾

2.2 光学型格子振動

音響型フォノンと励起子の結合がそれほど強くなく励起子が局在している自由型励起子に対し光学型フォノンの効果をくりこみ、ワニア型励起子の有効ハミルトニアンとして近似的に

$$H = \frac{p^2}{2M^*} + \frac{p^2}{2\mu^*} + V_{\text{eff}}(r)$$

と書くことができる。⁵⁾ 重心運動の質量 μ は相対運動状態 n に依存する量とワニア型の質量 M より重くなる。電子-正孔間の有効

ポテンシャル $V_{\text{eff}}(r)$ は r が小さくはたして ϵ_{∞} 又は静電誘電定数 ϵ_0 で遮蔽されたクーロン引力になる。このフォノンが相対運動に従従出来るかどうかを反映している。

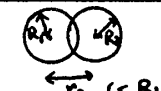
種々の物理量に対し格子振動の効果がどうなっているかを表2(a)に、又、基底状態と励起状態での効果の違いの典型的な場合を表2(b)に示した。多くの極性物質では電子又は正孔が格子振動の衣を着ている半径であるポーロン半径 $R_1(= (\hbar/2m_1\omega)^{1/2})$, $\hbar\omega$: フォノンエネルギー)又は $R_2(= (\hbar/2m_2\omega)^{1/2})$ と励起子の半径

表2. 光学型格子振動場での自由型ワニア励起子

(a) 格子振動を考慮した場合としない場合

物理量	考慮しない場合	考慮した場合
束縛エネルギー ϵ_{BS}	$\epsilon_{\text{BS}} = R_V/\alpha^2 \Rightarrow \frac{\epsilon_{\text{BS}}}{\epsilon_{\text{IS}}} = \frac{1}{4}$	$\frac{\epsilon_{\text{BS}}}{\epsilon_{\text{IS}}} < \frac{1}{4}$
光吸収振動子強度 f_{BS}	$f_{\text{BS}} \propto R_V/\alpha ^2 \Rightarrow \frac{f_{\text{BS}}}{f_{\text{IS}}} = \frac{1}{8}$	$\frac{f_{\text{BS}}}{f_{\text{IS}}} < \frac{1}{8}$
フォノンサイドバンド	存在せず	存在
励起子の重心運動の質量	$M = m_1 + m_2$	$M^*(\omega)$ は状態 n に依存

(b) 典型的な基底状態と励起状態での格子振動の効果の違い

	基底(1S)状態	励起状態
ポーロン半径 R_1 と励起子の半径 r_{ex} の比較		
励起子-格子相互作用の強さ	弱	強
束縛エネルギー	水素原子様モデルに比べ深い	水素原子様モデルに従う (浅く $\epsilon_{\text{BS}} \rightarrow \epsilon_2$)
光吸収振動子強度	大	小
フォノンサイドバンド	小	大
励起子の重心運動の質量	$M^* \gg M_{1S} \approx M = m_1 + m_2$	$M_{\text{BS}} \approx M^* = m_1^* + m_2^*$

r_{ex} の関係が基底状態で $R_1 + R_2 \approx r_{\text{ex}}$ であるのに対し励起状態で $R_1 + R_2 \ll r_{\text{ex}}$ である。このため電子と正孔の電荷の符号が反対であることを考えると容易に理解出来るように、基底状態では電子-フォノンの相互作用と正孔-フォノンの相互作用がかなり打ち消し合って全体の励起子-フォノン相互作用は弱いのにに対し、励起状態ではそのような打ち消し合いが無く励起子-フォノン相互作用は強くなりうる。この結果、束縛エネルギーや光吸収振動子強度が水素原子様モデルからはずれたり、フォノンサイ

ドバンドが基底状態で観測されなく励起状態で観測されたりする。2. 励起状態での励起子の重心運動の質量の実験は未だないが、基底状態と励起状態とで励起子の質量がかなりの違いになりうると予想される。

固体表面では表面励起子が観測されている。その束縛エネルギーはバルクフォノンの他に表面フォノンの影響を受ける。⁶⁾ 表面での電子構造の解明が進むにつれて、表面励起子のポーラロン効果のきちんとした議論が今後なされていくであろう。

3. 束縛電子ポーラロン

なんらかの外場により力を受けている電子に対するポーラロン効果は広い意味での束縛ポーラロンの問題となる。外場としては電場、磁場、不純物や格子欠陥などにより生じた場など従来からポーラロンの1つの問題として議論されてきたものの他に、固体表面電子やMOS構造、heterojunction構造、薄膜の中の電子に対するポーラロン効果も問題になってきている。不純物や格子欠陥周りの場での電子のポーラロン効果には、音響型フォノンの効果だけでは局在化出来なくとも外場の助けで局在化が引き起こされる事がある。⁷⁾ 又、自由型の束縛電子に対して光学型フォノンはエネルギーを低下させて束縛エネルギーを変化させたり、ゼロフォノン線の光吸収振動子強度のかなりの部分をフォノンサイドバンドに移したりする事があるなど大きな影響を与える。エネルギーはともかく振動子強度については未だ実験の多くをうまく説明する理論が出来ていない。固体表面の電子のポーラロン効果では表面フォノンにより表面に電子が局在する可能性が議論されたり、質量補正がどの程度かバルクフォノンの影響と共に調べられている。⁷⁾ MOS構造、heterojunction構造などで電子のポーラロン効果は最近数年の間に議論されてきた。⁸⁾ 電気伝導への影響が主たる興味の対象である。薄膜や固体表面の場合を含めてこれらの場合の電子構造の実験的、理論的解明が進むにつれて当然ポーラロン効果の議論もなされていくであろう。この場合2次元系として3次元系とは違った物理的内容を持った問題としてどこまで発展していくかは今後の問題である。

参考文献 1) 物性II (岩波講座現代物理学の基礎8, 1972岩波); 豊沢豊, 統計力学の進歩 (榮華房, 1981) p.174 2) A. Sumi: J. Phys. Soc. of Japan 43 (1977) 1286 3) Y. Toyozawa & Y. Shinozuka, J. Phys. Soc. Japan 48 (1980) 472 4) 松浦満・嶋村修二, 日本物理学会 (3月, 1982) 講演予定. 5) 松浦満, 固体物理 15 (1980) 655 6) S. I. Benil & E. P. Pokatilov.

Soviet Phys. Semiconductors 14 (1980) 20 7) M. Matsuura, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 379 8) 例えば Sarma & Madhukar, Phys. Rev. B 22 (1980) 2823; Rahman et al, Phys. Rev. B 23 (1981) 4081; C. T. White & K. L. Ngai, Surface Science 98 (1980) 227; J. B. Roy et al, Solid State Commun. 40 (1981) 491.