

格子振動場における励起子の瞬時的局在と吸収スペクトルの Urbach 則

— 計算機実験と物理的解釈 —

東大物性研 豊沢 豊, M. Schreiber

格子振動下での励起子創成光吸収スペクトルの形状に励起子の瞬時的 Anderson 局在がどのような様に反映するかを、計算機実験で調べた結果について報告する。^[1]

吸収スペクトルの幅に比しフォノンエネルギーが充分小さい時、光学的遷移に際して格子は(動画のフィルムの一コマの様に)瞬時的に静止していると考えてよい(Franck-Condon 近似)。最も簡単なモデルとして、サイト(n)毎に独立に振動している調和振動子系:

$U_L = \sum q_n^2/2$ との間にサイト対角-線形相互作用:

$$H_{eL} = -\sum |n\rangle \langle q_n | n \rangle \quad (1)$$

を持つ励起子を考える。剛体格子での励起子エネルギー(最隣接サイト間へのみ移動エネルギー V と考慮する)

$$H_e = \sum_n |n\rangle E_a \langle n| + \sum_n \sum_m |n\rangle V \langle m| \quad (2)$$

のサイトエネルギーが、 E_a のまわりに、互に独立なガウス分布: $\exp(-q_n^2/2D^2)$

($D^2 \equiv 2c^2 k_B T$) で空間的にランダムにゆらいている、という典型的な問題である。

$H_e + H_{eL}$ の固有値および固有関数を E_i , $|i\rangle = \sum_n b_{in} |n\rangle$ とするとき、規格化した状態密度と吸収スペクトルは各々

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_i \delta(E - E_i) \quad (3)$$

$$F(E) = \frac{1}{N} \sum_i \left| \sum_n b_{in} \right|^2 \delta(E - E_i) \quad (4)$$

で与えられる。剛体格子では固有状態

$|k\rangle = \sum_n N^{-1/2} \exp(ikr_n) |n\rangle$ の中 $k=0$ のみへ基底状態からの光学的遷移が許され、 N 原子分の振動子強度 f がそこに集中している($f_k = N \delta_{k0}$)。従ってランダム格子での状態 i の振動子強度は

$$f_i = N |\langle k=0 | i \rangle|^2 = \left| \sum_n b_{in} \right|^2 \quad (5)$$

で与えられ、(4)が得られるのである。

$$f(E) \equiv \frac{F(E)}{\rho(E)} = A_v f_i \quad (E_i = E) \quad (6)$$

は一状態当りの平均振動子強度(AOSPS)とあらわす。

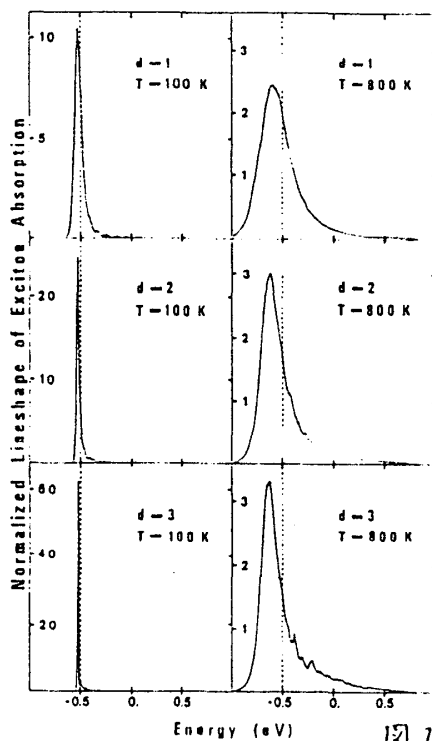


図 1

1次元格子($N=30$), 2次元正方格子($N=13 \cdot 12$), 3次元単純立方格子($N=10 \cdot 9 \cdot 8$)についてモンテ・カルロ計算を行った結果の中, $F(E)$ と $f(E)$ を各々図1, 図2に示す。但し横軸は $E=E_b$ を原点にとり, 剛体格子の励起子帯全幅: $2B \equiv 2\sqrt{|V|}$ ($\sqrt{|V|}$ は最隣接サイト数)を1にとっている。また $V < 0$ と仮定してあり, 従って $k=0$ がバンドの底: $E_b = -\frac{1}{2}$ に対応する。また温度表示 T は, 無次元の励起子格子結合定数: $g \equiv \frac{c^2/2}{\sqrt{|V|}}$ を1とした場合のものである。 $f(E)$ のpeak ($\equiv E_b'$; T と共にずれる)の高エネルギー側は自由状態, 低エネルギー側は局在状態と考えてほぼ正しい。 $f(E)$ の高エネルギー側は振動論から期待されるローレンツ型であり, 遠くでは両極遷移型で $T \cdot (E - E_b')^{-2}$ に比例する。 $f(E)$ の低エネルギー側は温度にあまりよらず, 遠くでは $(E_b' - E)^{-d/2}$ (d は格子の次元)で減少する。これは1サイトに局在したゆらぎ q_m と考えると(5)から簡単に得られるもので, 残い束縛状態極振動子強度が強いという「巨大振動子」効果である。

局在状態の場合, (5)は波動関数が符号をかえずに振がっているサイト数: $M = |M \times M^{-1/2}|^2 \equiv L^d$ (L はその一次元的な振がり)と表わすことに注意し, 図2からその大きさを読みとって頂きたい。またこの図から, あまり次元によらずに遠くでは $L \propto (E_b' - E)^{-1/2}$ (不確定原理からも当然), ピークで $L \propto T^{-p}$ (p は0.4 ~ 0.7)である。また $f(E)$ の高エネルギー側半値点での L は自由状態の平均自由行程にほぼ相当することも簡単な考察から導かれる。輸送係数などとは異なり吸収スペクトル $F(E)$ やAOSPS $f(E)$ では, 高エネルギー側の自由状態から低エネルギー側の局在状態へ連続的に移行するだけである。

図3の半対数表示からわかる様に, 吸収スペクトル $F(E)$ の低エネルギー側尾部は指数函数的に減少する:

$$F(E) \propto \exp\left[-\sigma \frac{E_b'' - E}{k_B T}\right] \quad (7)$$

図4の破線からわかるように2(Y), 3(Z)次元では勾配係数 σ は温度によらず定数である。この時簡単なスケリニク解析から関係式 $\sigma = S/g$ が得られ, 比例係数 S (勾配指数とよぶ)は2, 3次元に対し各々 $S=1.24$, 1.50 となる。

(7)式はもともと, 絶縁体結晶の吸収線についてかなり普遍的に成立つ経験則——Urbach則——として, 30年

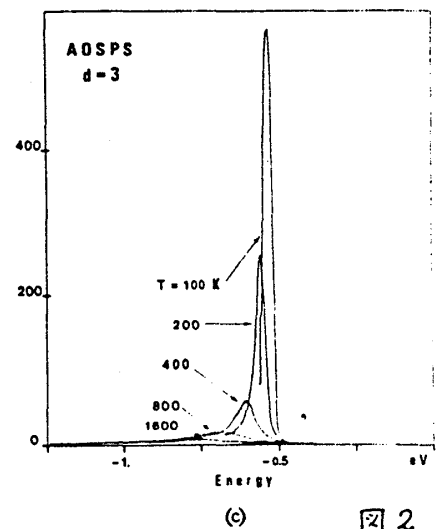
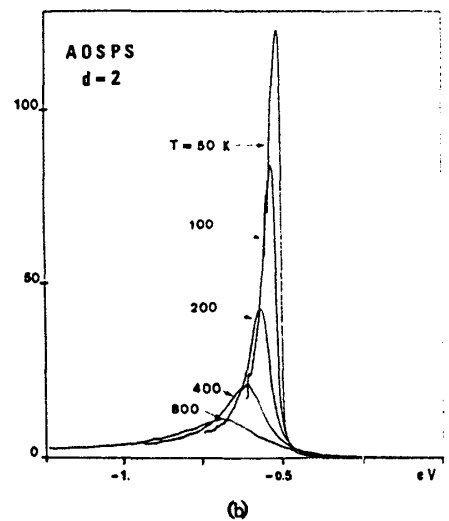
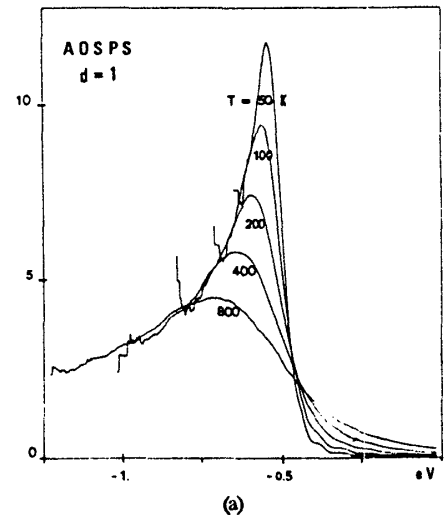


図2

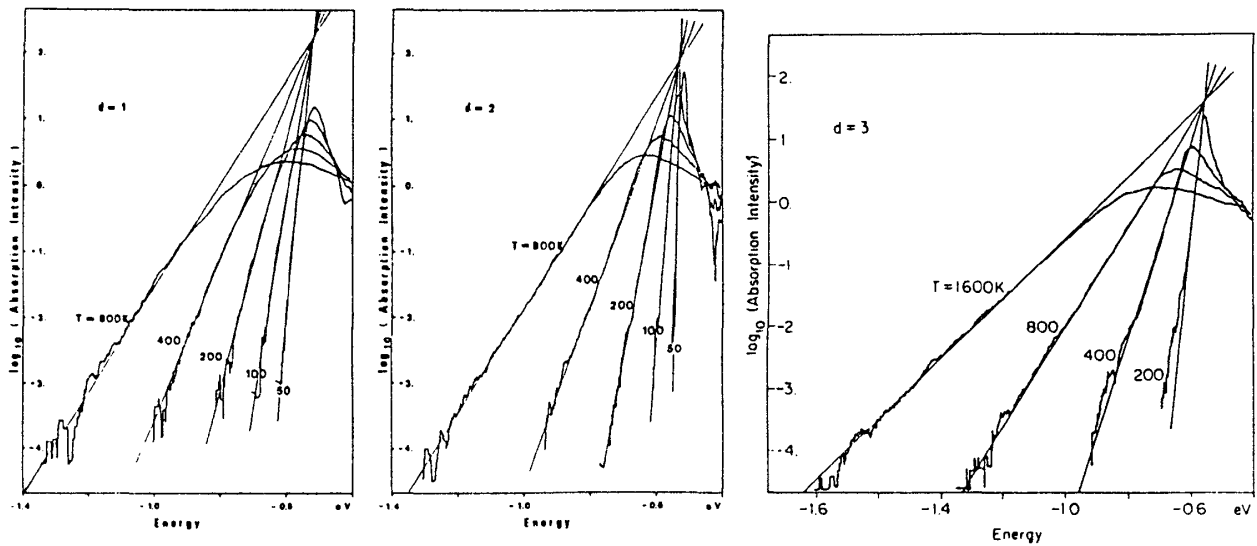


図 3

も前から知られているが、それに対する理論的説明の試みは既に十指をばらかに超える。簡単だが最も標準的なハミルトニアン(1),(2)から、数値的にではあるが(7)を導き出した本報告が、ほぼ決定版といえるだろう。上記の考察から、この指数関数形の尾部は、格子振動によるポテンシャルの空間的ゆらぎのため局在した励起子状態に由来することも明らかである。

以上では $V < 0$ としたが、 $V > 0$ の場合は $k=0$ は励起子帯のトップにあり、吸収端は格子振動によって始めて許容となる間接遷移型である。この様な間接吸収端附近の $F(E)$ もやはり指数関数形尾部を与えることが図5に、

また2, 3次元で σ は T に依らぬ(各々 $\sigma = 0.80, 0.85$) ことが図4の点線に示されている。

さて $T=0$ では、励起子の自由状態(F)が安定か自己束縛状態(S)が安定かが、 $g \leq g_c (\sim 1-(2\nu)^{-1})$ によって決まる。 F と S とは励起子の断熱ポテンシャルの barrier により隔てられた2つの極小点に対応する。従って F, S のいずれが安定であるかということと σ の大きさは、勾配指数 S を通して関係づけられる。このことと既存の実験事実と照らし合わせてみると、殆どの場合にこれがよくあてはまることがわかる。

- [1] M. Schreiber & Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1528; 1537; 1544 (1982); *ibid.* 52, 318 (1983).

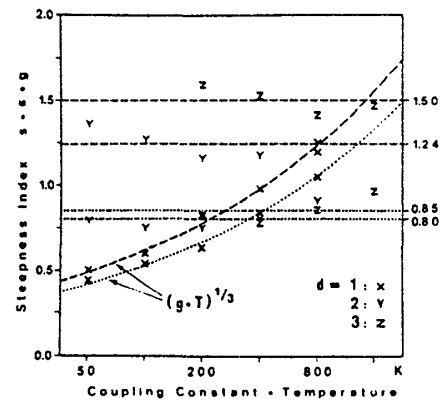


図 4

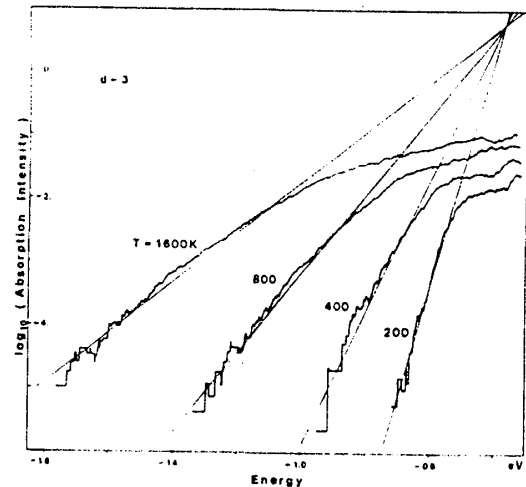


図 5