

不純物励起子の理論^{*)}

秋 元 興 一 (京 大 理)
長 谷 川 洋

(4 月 2 4 日 受 理)

§ 1. 序

不完全結晶あるいは混晶の格子振動状態に関する研究（局在モード・不純物誘起スペクトル・状態密度の濃度依存性・バンドギャップの存在性等）はすでに多くなされている¹⁾。最近，固体（半導体・イオン結晶・固体稀ガス）の基礎吸収スペクトルに対する不純物の影響や無秩序効果の実験的知識が急速に増しつつあり²⁾，理論的にも多くの関心が寄せられている³⁾。又，筆者らは武野氏が分子性結晶の場合について，すでに重要な寄与をされている⁴⁾ことを最近知った。その理論的興味は格子振動状態に対するものと同様であろうが，光学スペクトルとしての独自の問題もある。その点に着目して課題をあげてみると

- (1) 電子状態，特に励起子状態が問題となるため，格子振動の場合よりもはるかに複雑な理論的取扱いを必要とする。例えば，不純物ポテンシャルの影響は励起子スペクトルに対するものとバンド間遷移に対するものとを区別して考察しなければならない。
- (2) (1)に関連してモデルの問題，即ち出発点として一電子バンドの立場に立つか，atomicな立場に立つかが重要なポイントになる。いわゆる“virtual crystal”のエネルギーバンドを考える立場がうまくいく場合について報告がなされているが⁵⁾，一方atomicな立場を少なくとも部分的に取入れなければならないと思われる例もある⁶⁾。
- (3) 不純物ポテンシャルあるいは電子・正孔間相互作用には長距離クーロン力が重要であり，スペクトルにはその特有な構造（いわゆる Elliott edge）が問題になる。
- (4) 以上のような複雑さにもかかわらず，一方，無秩序格子の基本的課題の対

*) 本稿の概略は仙台の学会（1967年4月）において発表された。

象として取上げるのに少なからぬ利点がある。それは、光学スペクトルとして実験的に trace できるということである。二種類成分混晶の全濃度域にわたる励起子吸収の変化がすでに多くの例について報告されており²⁾、それから無秩序効果に関するいくつかの型への分類が試みられている。これは理論を立てるのに有用な手がかりを与えるものである。

無秩序格子スペクトルの統計理論には Yonezawa - Matsubara によって得られた著しい進歩が見られる⁷⁾。我々は、以上のような観点から混晶の電子状態に関する理解を深めると同時に、Y - M 理論への一つの寄与を目標として励起子スペクトルの不純物効果の理論を始めた。本稿では、ごくわずかの不純物による新たな吸収の存否及びその構造について Frenkel, Wannier の両方のモデルにより、また吸収ピークの濃度によるシフトを Frenkel モデルによって取扱う。両モデルとも insulator の光学的素励起として典型的なものであり、ボソン交換関係を満たす演算子によって近似的に扱われる。Frenkel モデルの場合には、従って、理論は格子振動のそれとほとんど同じであり、その基礎に疑義はない。それに対して、Wannier モデルについてはより立入った吟味が必要となり、それは前述の“virtual crystal”の問題にふれることになる。この点の掘り下げは別の機会にまわすこととし、ここでは直観的な有効質量方程式（但しボソンの記述から導びかれる）を仮定して議論を行なった。最後の濃度依存性シフトの問題は吸収スペクトルに対応するグリーン関数を濃度 c の一次の展開の範囲にとどめた議論であり Y - M 理論の全面的な適用は今後に持越される。

§ 2. 不純物に束縛された励起子

不純物がごくわずかで不純物間の相互作用が無視できる場合、ただ一個の不純物の問題として扱うことが可能である。ここではたとえば二種のアルカリハライドというように同じカテゴリーに属する結晶において、一方の結晶の一格点子が他の結晶構成単位でおきかえられた場合に、それによって新たな励起子準位（束縛準位）が生ずるかどうかが、その criterion は何か、それがどのような構造をもつか等を議論する。半導体におけるドナー・アクセプターのような

電荷の増減の関与するような不純物に束縛された励起子についても実験的・理論的に多くの研究があるが⁸⁾ここではそれらは扱わない。

§ 2-1. Frenkel モデルによる取扱い

Frenkel モデルは分子性結晶の励起子を説明するのに適合したモデルであり、またその formalism は格子振動の場合と類似点をもっていることなどの理由から、すでにその不純物効果の問題も Merrifield⁹⁾, Katsuura and Inokuchi¹⁰⁾, Takeno⁴⁾らによって議論されている。ことに Takeno は励起子をボソン演算子で表現する出発点から、単に一不純物準位にとどまらず、励起子の不純物による散乱、数個の不純物を含む場合にまで拡張した議論を行なっている。ここでは、のちに濃度の全領域にわたる議論へ進む準備段階として、それらをもう一度跡づける。ただし、これまでの議論がすべての状態の縮退を考えていなかったのに対し、ここでは格子構成単位の励起状態に縮退をとり入れる。すなわち各原子の基底状態として s 状態、励起状態として三重に縮退した p 状態を考える。これはアルカリハライドなどを取扱う場合には本質的な点である。しかし以下に示されるように、縮退を取入れても基本的には縮退のない場合と同様であり、結果としては、その相違は完全結晶のグリーン関数を少し modify することを通して現われるにすぎない。

Heller-Marcus¹¹⁾, Hopfield¹²⁾に従って一つの s 状態と三つの p 状態からなる原子の立方結晶を考え、電子はよく局在していて原子間の電子波動関数の overlap が無視されるような場合、その基底状態及び励起状態を表わす完全結晶のハミルトニアンは電子の生成・消滅演算子を用いて次のようにかける。

$$H_0 = \sum_{j,\alpha} E_0 c_{j\alpha}^* c_{j\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \sum_{\alpha,\beta} (c_{j\alpha}^* c_{js} c_{j's}^* c_{j'\beta} + c_{j\alpha}^* c_{js} c_{j'\beta}^* c_{j's}) \\ + \text{herm. conj.}) \times X^2 T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{jj'}) \quad (1)$$

j は atom site, α は p_x, p_y, p_z を表わし, E_0 は atom の $s \rightarrow p$ excitation energy, X はその dipole matrix element

$$X = e \int a_p^*(\mathbf{r}) x a_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad ,$$

$T_{\alpha\beta}$ は dipole interaction である。(1)の第一項は励起を，第二項はその伝播を表わしている。励起がごくわずかである場合にはボソン演算子による表現が可能である。¹³⁾すなわち

$$b_{j\alpha}^+ = c_{j\alpha}^* c_{js}, \quad b_{j\alpha} = c_{js}^* c_{j\alpha} \quad (2)$$

とおけば $b_{j\alpha}^+$, $b_{j\alpha}$ は近似的にボソン演算子であり，それぞれ site j における s から p_α への excitation, deexcitation を表わす。アルカリハライドのように p 状態から s 状態への励起の場合には(2)において $b_{j\alpha}^+$ と $b_{j\alpha}$ の定義を入れかえれば以下は全く同じである。ハミルトニアン(1)は，第二項の二つの site での同時の励起を表わす部分を落せば，(2)を用いて次のようになる。

$$H_0 = \sum_{j,\alpha} E_0 b_{j\alpha}^+ b_{j\alpha} + X^2 \sum_{j,j'} \sum_{\alpha,\beta} b_{j\alpha}^+ b_{j'\beta} T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{jj'}) \quad (3)$$

省略した項を取入れても同様に扱えるが，複雑になるだけで本質的な相違はないように思われる。今 $\mathbf{R}=0$ の原子を excitation energy E_1 ，dipole matrix element X_1 の原子でおきかえるとすれば，上の完全結晶ハミルトニアンに次の項がつけ加わることになる。

$$H_1 = \sum_{\alpha} (E_1 - E_0) b_{0\alpha}^+ b_{0\alpha} + (X_1^2 - X^2) \sum_j \sum_{\alpha,\beta} (b_{j\alpha}^+ b_{0\beta} + b_{0\alpha}^+ b_{j\beta}) T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j) \quad (4)$$

Total Hamiltonian の固有値を求めるために momentum space への変換を行なう。

$$b_{j\alpha}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ S_{\alpha\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}, \quad b_{j\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} S_{\alpha\lambda} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \quad (5)$$

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} T_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \quad (6)$$

ここで S は $T_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ を対角にする行列，すなわち

$$\sum_{\beta} T_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) S_{\beta\lambda} = T_{\lambda}(\mathbf{k}) S_{\alpha\lambda} \quad (7)$$

λ は一つの縦波と二つの横波モードを表わす。もちろん λ は $\mathbf{k}$ に依存する。この変換によって、(3), (4) は各々

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} (E_0 + X^2 T_\lambda(\mathbf{k})) b_{\mathbf{k}\lambda}^+ b_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} E_\lambda(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}\lambda}^+ b_{\mathbf{k}\lambda} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} H_1 = & \frac{E_1 - E_0}{N} \sum_{\alpha} \left(\sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ S_{\alpha\lambda} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}'\lambda'} b_{\mathbf{k}'\lambda'} S_{\alpha\lambda'} \right) \\ & + \frac{X_1^2 - X^2}{N} \sum_{\alpha} \left[\left(\sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ S_{\alpha\lambda} T_\lambda(\mathbf{k}) \right) \left(\sum_{\mathbf{k}'\lambda'} b_{\mathbf{k}'\lambda'} S_{\alpha\lambda'} \right) \right. \\ & \left. + \left(\sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ S_{\alpha\lambda} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}'\lambda'} b_{\mathbf{k}'\lambda'} S_{\alpha\lambda'} T_{\lambda'}(\mathbf{k}') \right) \right] \quad (9) \end{aligned}$$

となるが、 $H_0 + H_1$ は $b_{\mathbf{k}\lambda}^+$ と $b_{\mathbf{k}\lambda}$ の双一次形式であるから変換

$$B^+ = \sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda}^+ u_{\mathbf{k}\lambda}, \quad B = \sum_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} u_{\mathbf{k}\lambda}^* \quad (10)$$

によって対角化される。すなわち E を固有値とすれば

$$[H_0 + H_1, B^+] = E B^+ \quad (11)$$

(8), (9), (10) を (11) に代入し $b_{\mathbf{k}\lambda}^+$ の係数を等しくおくと

$$\begin{aligned} (E - E_\lambda(\mathbf{k})) u_{\mathbf{k}\lambda} = & \frac{E_1 - E_0}{N} \sum_{\alpha} S_{\alpha\lambda} \left(\sum_{\mathbf{k}'\lambda'} S_{\alpha\lambda'} u_{\mathbf{k}'\lambda'} \right) \\ & + \frac{X_1^2 - X^2}{N} \sum_{\alpha} S_{\alpha\lambda} \left[T_\lambda(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} S_{\alpha\lambda'} u_{\mathbf{k}'\lambda'} + \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} T_{\lambda'}(\mathbf{k}') S_{\alpha\lambda'} u_{\mathbf{k}'\lambda'} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} w_{\alpha} &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} S_{\alpha\lambda} u_{\mathbf{k}\lambda} \\ \tilde{w}_{\alpha} &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} S_{\alpha\lambda} T_\lambda(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

とにおいて(11)を書き直せば

$$u_{\mathbf{k}\lambda} = (\epsilon + \delta X^2 T_\lambda(\mathbf{k})) \sum_{\alpha} \frac{S_{\alpha\lambda} w_{\alpha}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} + \delta X^2 \sum_{\alpha} \frac{S_{\alpha\lambda} \tilde{w}_{\alpha}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} \quad (14)$$

となる。ただし $\epsilon = E_1 - E_0$, $\delta = X_1^2 / X_1^2 - 1$ とおいた。これを再び(13)式に代入すれば, w_{α} , $\tilde{w}_{\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) に対する次の六つの方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} w_{\alpha} &= N^{-1} \sum_{\beta} \left[\sum_{\mathbf{k}\lambda} (\epsilon + \delta X^2 T_\lambda(\mathbf{k})) \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} w_{\beta} + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \delta X^2 \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} \tilde{w}_{\beta} \right] \\ \tilde{w}_{\alpha} &= N^{-1} \sum_{\beta} \left[\sum_{\mathbf{k}\lambda} (\epsilon + \delta X^2 T_\lambda(\mathbf{k})) T_\lambda(\mathbf{k}) \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} w_{\beta} + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \delta X^2 T_\lambda(\mathbf{k}) \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} \tilde{w}_{\beta} \right] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

ここで Heller-Marcus¹¹⁾に従って完全結晶の励起子バンド $E_{\lambda}(\mathbf{k})$ に対して, 1)連続体近似, 2)等方性を仮定する。双極子相互作用が生ずる励起子帯の概略は Heller-Marcus の図から知られる。我々の近似は彼らの“integral approximation”に相当するものである。さらに S の直交関係

$$\sum_{\lambda} S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda} = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{for fixed } \mathbf{k} \quad (16)$$

および縦波モードに対して

$$S_{\alpha l} = \frac{k_{\alpha}}{|\mathbf{k}|} \quad (17)$$

を使えば, $\mathbf{k}\lambda$ についての和は次のようになる。

$$\begin{aligned} N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E - E_{\lambda}(\mathbf{k})} &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3 N} \int d^3 \mathbf{k} \left[\frac{S_{\alpha l} S_{\beta l}}{E - E_l(\mathbf{k})} + \frac{S_{\alpha t_1} S_{\beta t_1} + S_{\alpha t_2} S_{\beta t_2}}{E - E_t(\mathbf{k})} \right] \\ &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3 N} \int d^3 \mathbf{k} \left[\left(\frac{1}{E - E_l(\mathbf{k})} - \frac{1}{E - E_t(\mathbf{k})} \right) \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} + \frac{1}{E - E_t(\mathbf{k})} \delta_{\alpha\beta} \right] \end{aligned}$$

角度積分を行なえば, これは

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3 N} \cdot 4\pi \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \left(\frac{1}{3} \frac{1}{E-E_l(k)} + \frac{2}{3} \frac{1}{E-E_t(k)} \right) \cdot \delta_{\alpha\beta}$$

となる。 $k_{\max}$ は第一ブリュアン域を球で近似した場合の半径。 $\delta_{\alpha\beta}$ をのぞいた部分を $G^0(E)$ を表わせば、結局

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E-E_\lambda(\mathbf{k})} = G^0(E) \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (18a)$$

全く同様にして

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{X^2 T_\lambda(\mathbf{k}) S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E-E_\lambda(\mathbf{k})} = [(E-E_0) G^0(E) - 1] \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (18b)$$

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{X^4 T_\lambda^2(\mathbf{k}) S_{\alpha\lambda} S_{\beta\lambda}}{E-E_\lambda(\mathbf{k})} = (E-E_0) [(E-E_0) G^0(E) - 1] \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (18c)$$

これらの関係を用いれば、(15)式は α について縮退した次の二つの方程式になる。

$$\left. \begin{aligned} w_\alpha &= \{ \varepsilon G^0(E) + \delta [(E-E_0) G^0(E) - 1] \} w_\alpha + \delta X^2 G^0(E) \tilde{w}_\alpha \\ \tilde{w}_\alpha &= \left\{ \frac{1}{X^2} [\varepsilon + \delta (E-E_0)] \cdot [(E-E_0) G^0(E) - 1] \right\} w_\alpha + \delta [(E-E_0) G^0(E) - 1] \tilde{w}_\alpha \end{aligned} \right\} (19)$$

束縛状態を与える E に対する secular equation は次の式に reduce する。

$$G^0(E) = \frac{(1 + \delta)^2}{\varepsilon + [(1 + \delta)^2 - 1] (E - E_0)} \quad (20)$$

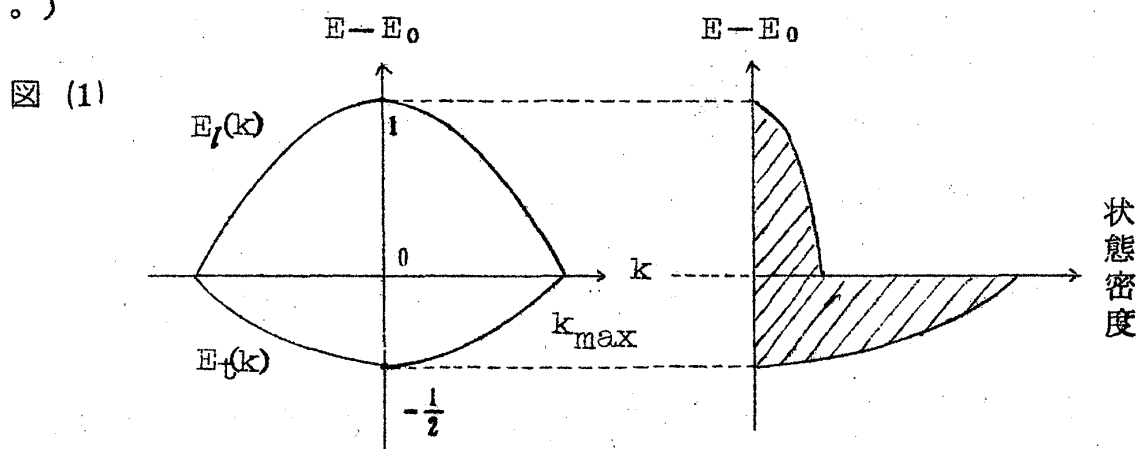
注目すべきことは、完全結晶の励起子帯に分離した二つのモードを考えたにもかかわらず、束縛準位ではそれが縮退していることである。 $E_\lambda(\mathbf{k})$ として、連続体近似を行ないかつ等方的と仮定したものをさらに二次曲線で近似する。

$$E_t(\mathbf{k}) = E_0 - \frac{4\pi}{3} \frac{N}{\Omega} X^2 \left(1 - \frac{k^2}{k_{\max}^2} \right)$$

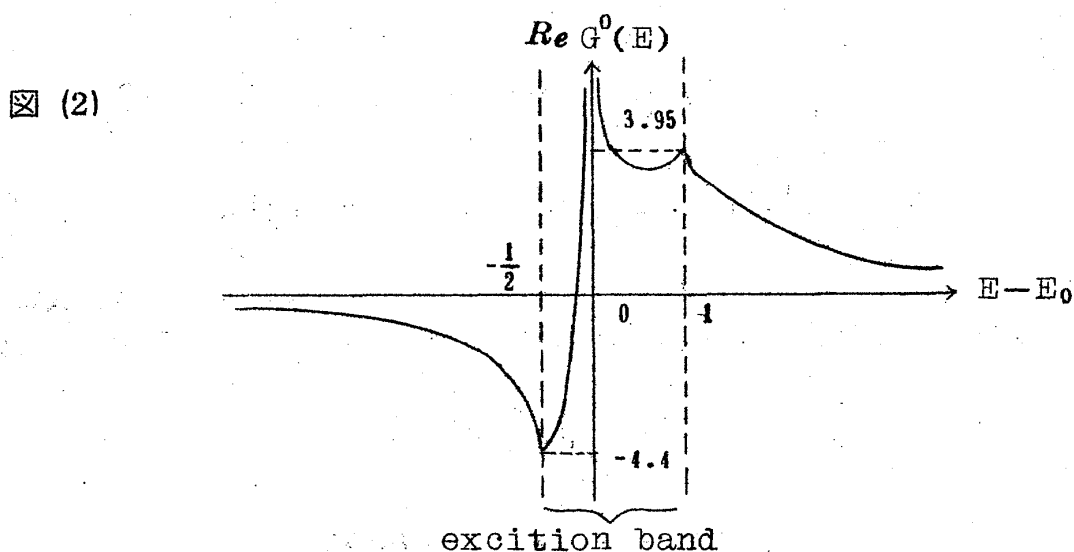
$$E_I(k) = E_0 + \frac{8\pi}{3} \frac{N}{\Omega} X^2 (1 - k^2/k_{\max}^2)$$

(21)

励起子帯の形及び状態密度は次の図(1)に示される。(この図を含めて、以下の図ではエネルギーは $\frac{8\pi}{3} \frac{N}{\Omega} X^2$ を、グリーン関数はその逆数を単位として描いてある。)



これを用いると $G^0(E)$ は explicit に求まり、図(2)のような関数となる。

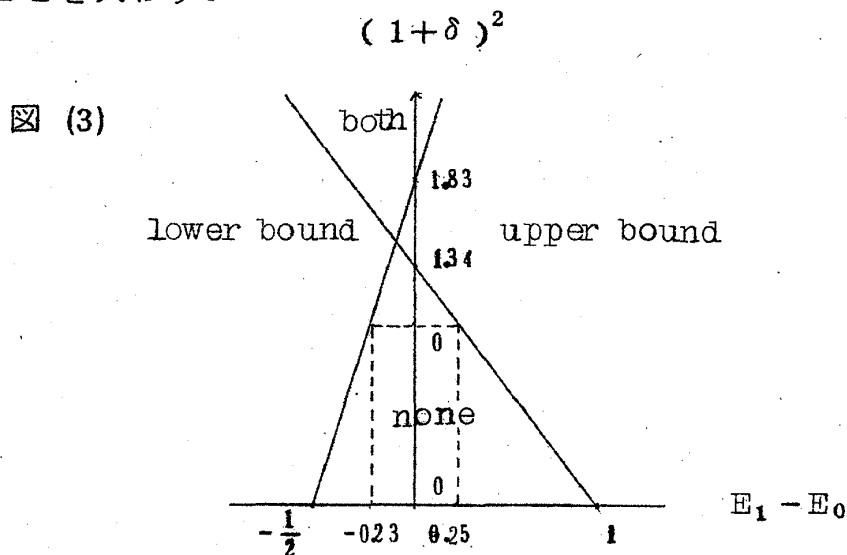


$E = E_0$ で $G^0(E)$ が発散するのは図(1)の状態密度における jump に起因する。しかし、束縛準位の議論にはバンド巾内での $G^0(E)$ の形は本質的ではない。
 $G^0(E)$ が (17) 式右辺の曲線と励起子帯の外で交点をもてば、それが束縛準位を与える。 $\delta = 0$ ($X_1^2 = X^2$) の時この曲線は横軸に平行な直線となる。この場合、

励起子帯の低エネルギー側に束縛準位が現われるための条件は

$$E_0 - E_1 > 0.075 \times 4\pi \frac{N}{\Omega} X^2$$

で与えられる。また励起子帯の底（母体の吸収ピーク的位置）からはかった束縛エネルギーは $E_0 - E_1$ を越えることはない。一般の δ に対して束縛準位の存在条件をしらべると次の図(3)のようになる。図の lower bound, upper bound とは、それぞれ励起子帯の低エネルギー側、高エネルギー側に束縛準位が存在することを表わす。



Merrifield⁹⁾, Takeno⁴⁾ もこのような図を示している。Merrifieldは一次元の場合を扱い、 $\delta = 0$ の場合はいかなる ϵ に対しても束縛状態が存在するという結果を得た。Takenoは三次元で縮退のない場合を扱い、 $\delta = 0$ でも束縛準位が存在しない領域があるとの結果を得た。しかし、いずれも束縛状態の存在領域は $\epsilon = 0$ に関して対称であった。縮退をとり入れた我々の結果によればこの対称性は失われ、 δ と $|\epsilon|$ が一定でも ϵ の正負によって束縛準位の有無に違いが出たり、 $\epsilon < 0$ でも高エネルギー側にのみ束縛準位が現われることがある等の特徴がある。

§ 2-2. Wannier モデルによる取扱い

固体稀ガスの混晶や KCl-KI の例では不純物励起子の吸収が series とし

ての構造をもっているが、これは Wannier 的な立場にたってはじめて理解されるものである。Baldini ら¹⁴⁾はこれを不純物に trap された hole の作るクーロン場での電子の束縛状態を示すものと考え、hydrogen series として実験の解析を行っており、Hermanson ら¹⁵⁾は局在性の強い励起子の hydrogen series からのズレを理解するために、有効質量近似の枠内では記述できない種々の central cell correction を考えている。ここでは、この問題を有効質量近似の枠内でもう一度考えなおし、束縛状態の出来る条件や Baldini モデルの検討を行なう。

一電子に対する不純物ポテンシャルを適当に仮定しておくと、不純物を含む場合の有効質量方程式を導びき出すことができる。そのアウトラインは次の通りである。完全結晶の一電子ハミルトニアンは、電子に対する演算子 c^* , c 及び正孔に対する演算子 $\bar{c}^*$, $\bar{c}$ を用いて次のようにかける。

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) \bar{c}_{\mathbf{k}}^* \bar{c}_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}} \lambda_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^* \bar{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^* \bar{c}_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} \quad (22)$$

$E_c(\mathbf{k})$, $E_v(\mathbf{k})$ はそれぞれ伝導体、価電子帯、 $\lambda_{\mathbf{q}}$ は遮蔽クーロンポテンシャル $\lambda_{\mathbf{q}} = e^2/\kappa q^2$ である。一方、一個の不純物によるポテンシャル項は、不純物ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を $V(\mathbf{k})$ とすれば、

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_c(\mathbf{k}-\mathbf{k}') c_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_h(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \bar{c}_{\mathbf{k}}^* \bar{c}_{\mathbf{k}'} \quad (23)$$

とかける。Frenkel モデルの場合と同様に、励起子の生成・消滅演算子（近似的にボソン演算子）

$$a_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{q}) = c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^* \bar{c}_{\mathbf{k}}^* \quad , \quad a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \bar{c}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (24)$$

を導入すれば、(22), (23) は次のようになる。

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} [E_c(\mathbf{k}+\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{k})] a_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{K}) a_{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{K}} \lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{K}) a_{\mathbf{k}'}(\mathbf{K}) \quad (25)$$

$$H' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{K}} V_e(\mathbf{K}-\mathbf{K}') a_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{K}) a_{\mathbf{k}'}(\mathbf{K}') + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{K}\mathbf{K}'} V_h(\mathbf{K}-\mathbf{K}') a_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^+(\mathbf{K}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}(\mathbf{K}') \quad (26)$$

ここで(22), (23)式から(25), (26)式に達するための議論が必要であるが, 詳細は別の機会にゆずる。§2-1.と同様, commutator をとって運動方程式を作り, $\mathbf{r}$ -空間へフーリエ変換すれば次のような直観的な有効質量方程式に到達する。

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + V_e(\mathbf{r}_e) + V_h(\mathbf{r}_h) \right] \Psi = E \Psi \quad (27)$$

又は

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2 \nabla_R^2}{2M} - \frac{e^2}{\kappa r} + V_e\left(\mathbf{R} + \frac{\mu}{m_e} \mathbf{r}\right) + V_h\left(\mathbf{R} + \frac{\mu}{m_h} \mathbf{r}\right) \right] \Psi = E \Psi \quad (28)$$

(27)式は電子座標, 正孔座標を用いて表わしたもので, (28)式は相対座標 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$, 重心座標 $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h) / (m_e + m_h)$ を用いて表わしてある。 μ は換算質量, M は励起子帯の有効質量 ($M = m_e + m_h$) である。現実の問題を反映するには, 不純物ポテンシャルをどのようにとるべきかをまず議論すべきであろうが, ここでは取扱いを簡単にするために, hole に対してのみ不純物点において δ 関数的に働く引力としておく。すなわち

$$V_e(\mathbf{r}_e) = 0, \quad V_h(\mathbf{r}_h) = -V_0 \delta(\mathbf{r}_h) \quad (V_0 > 0) \quad (29)$$

なお必要に応じて, この δ ポテンシャルを one atomic volume 程度の広がりをもつ井戸型ポテンシャルでおきかえることを許すものとする。アルカリハライドなどの場合, 不純物励起子の吸収はハロゲンを置換した場合にのみ観測されていること, アルカリハライドの価電子帯が主にハロゲンの p 状態から成ることを考えれば, このような簡単化も無意味ではないだろう。この場合ポテンシャルの深さは価電子帯のエネルギー差の order だろう。

有効質量方程式は新たにつけ加わった不純物ポテンシャルの項のため, この

まま解くわけにはいかない。そこで電子・正孔間のクーロン相互作用と正孔に働く不純物ポテンシャルの大小に応じて、小さい方を摂動として扱うことにする。取扱いは二つの場合に分かれる。

(a) クーロン相互作用を摂動とする場合

この場合には(27)式において、holeの運動をまず考える。波動関数を $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$ について変数分離された形にとるなら

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \varphi(\mathbf{r}_e) \psi(\mathbf{r}_h), \quad E = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (30)$$

hole に対する方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - V_0 \delta(\mathbf{r}_h) \right] \psi(\mathbf{r}_h) = E^{(0)} \psi(\mathbf{r}_h). \quad (31)$$

ポテンシャルを one atomic volume Ω_0 の広がりをもつ井戸型ですりかえるなら、束縛状態が存在するための条件はよく知られるように、

$$\frac{V_0}{\Omega_0} > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m_h} \left(\frac{4\pi}{3\Omega_0} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (32)$$

となる。Atomic volume の半径 $(3\Omega_0/4\pi)^{\frac{1}{3}}$ を Bohr 半径 $\hbar^2/m_e^2$ で割ったものを r_0 とかくなれば、上の条件は次のように書き直される。

$$\frac{V_0}{\Omega_0} > 33.55 \times \frac{1}{(m_h/m)} \times \frac{1}{r_0^2} \quad \text{eV} \quad (33)$$

(三次元井戸型ポテンシャルの場合、束縛状態は一個とは限らず、深さに応じていくつも出来ることが可能である。実際のポテンシャルの型がはっきりしない今、以下の議論では束縛状態が一個であるとする。) Hole の束縛エネルギーは hole mass と共に大きくなる。

次に電子座標に対する方程式を解くことになるが、これは次のように与えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_e) \right] \varphi(\mathbf{r}_e) = E^{(1)} \varphi(\mathbf{r}_e), \quad (34)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_e) = -\int |\psi(\mathbf{r}_h)|^2 \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d^3 \mathbf{r}_h \quad (35)$$

hole の波動関数は δ ポテンシャルの場合

$$\psi(\mathbf{r}_h) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{e^{-\alpha r}}{r}, \quad \alpha^2 = \frac{2 m_K |E^{(0)}|}{\hbar^2} \quad (36)$$

と求まるから、電子に対する有効ポテンシャルは

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_e) = \frac{e^2}{\kappa} \left[\frac{e^{-2\alpha r_e} - 1}{r_e} + 2\alpha \text{Ei}(-2\alpha r_e) \right] \quad (37)$$

となる (Ei は積分指数関数)。このポテンシャルはクーロン力プラス短距離力を表わし、図(4)に示される。クーロン力が原点付近で弱められるのは、hole が全く止まっているのではなくその波動関数に広がりがあることによる遮蔽効果によるもので、その結果として電子の束縛状態は hydrogen series $-m_e e^4 / 2\kappa^2 \hbar^2$ から高エネルギー側へずれることになる。短距離力のため最も大きく影響をうけるのは $n=1$ の状態で、大きい n に対してはこの効果は小さい。なお、この defect は有効質量近似の枠内で得られるものであることに注意しておく。 $n=1$ の状態の束縛エネルギーを、短距離力の部分を摂動とする摂動論で見積ってみると図(5)に示すようになる。Electron mass に比べて

図 (4)

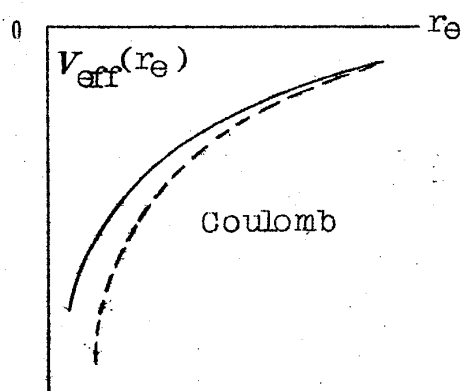
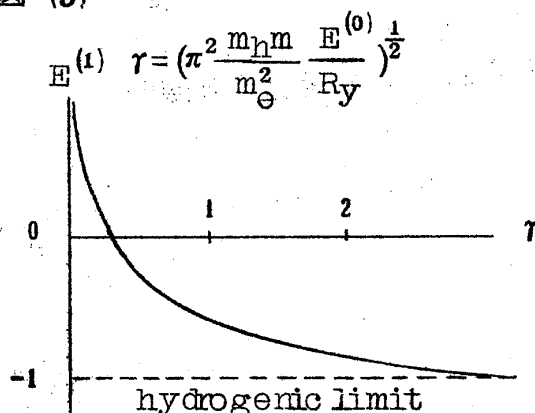


図 (5)



hole mass が十分大きければ hydrogenic limit に近いが, hole mass が小さくなると共に束縛エネルギーは小さくなる。小さい r に対して $E^{(1)} > 0$ となるのは摂動論の overestimation によるもので, この領域ではこのグラフは意味がない。

(b) 不純物ポテンシャルを摂動とする場合

方程式 (28) において, 波動関数を相対座標 $\mathbf{r}$, 重心座標 $\mathbf{R}$ について変数分離された形にとる。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{R}), \quad E = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (38)$$

相対座標に対する方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\kappa r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E^{(0)} \psi(\mathbf{r}) \quad (39)$$

を解くなら, 固有値として hydrogen series $-\mu e^4 / 2\kappa^2 \hbar^2 n^2$ が得られる。無摂動の場合重心運動のエネルギーは, Wannier モデルにおける励起子帯 $\hbar^2 K^2 / 2M$ を与える。

摂動をうけた系では, 重心運動は次の方程式を解くことにより求めなければならない。

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M} + V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E^{(1)} \varphi(\mathbf{R}) \quad (40)$$

今, 相対運動の 1s 状態のみを考えることにして, 他の状態を無視出来るようなエネルギー間隔に話を限るなら, $V_{\text{eff}}(\mathbf{R})$ は

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \int |\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 V_0 \delta\left(\mathbf{R} + \frac{\mu}{m_h} \mathbf{r}\right) d^3 \mathbf{r} \quad (41)$$

で与えられる。水素型波動関数

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}, \quad a_0 = \frac{\kappa \hbar^2}{\mu e^2} \quad (42)$$

を用いると、これは

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \frac{V_0}{\pi a_0^3} e^{-\lambda R}, \quad \lambda = \frac{2 m_0}{a_0 \mu} \quad (43)$$

となる。

この短距離ポテンシャルの下で、(40)式の波動関数を次のように変数分離する。

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{\chi(R)}{R} Y(\theta, \varphi)$$

$\chi(R)$ は変換

$$\left(\frac{8 M V_0}{\hbar^2 \lambda^2 \pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2} R} = z, \quad \frac{8 M E^{(1)}}{\hbar^2 \lambda^2} = -\nu^2$$

をほどこせば Bessel の微分方程式

$$\frac{d^2 \chi}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d\chi}{dz} + \left(1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right) \chi = 0$$

をみたす。 $R=0$ で正則な解 $\chi = A J_\nu(z)$ において ν は境界条件

$$\chi \rightarrow 0 \quad \text{as} \quad R \rightarrow \infty$$

すなわち

$$J_\nu(z_0) = 0, \quad z_0 = \left(\frac{8 M V_0}{\hbar^2 \lambda^2 \pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

をみたすように与えられ、束縛エネルギーは

$$E^{(1)} = - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{8 M} \nu^2 \quad (44)$$

となる。束縛状態が存在するための条件は ν が real であることで、そのためには z_0 が $J_0(z)$ の最初の零点より大きいことが必要である。すなわち

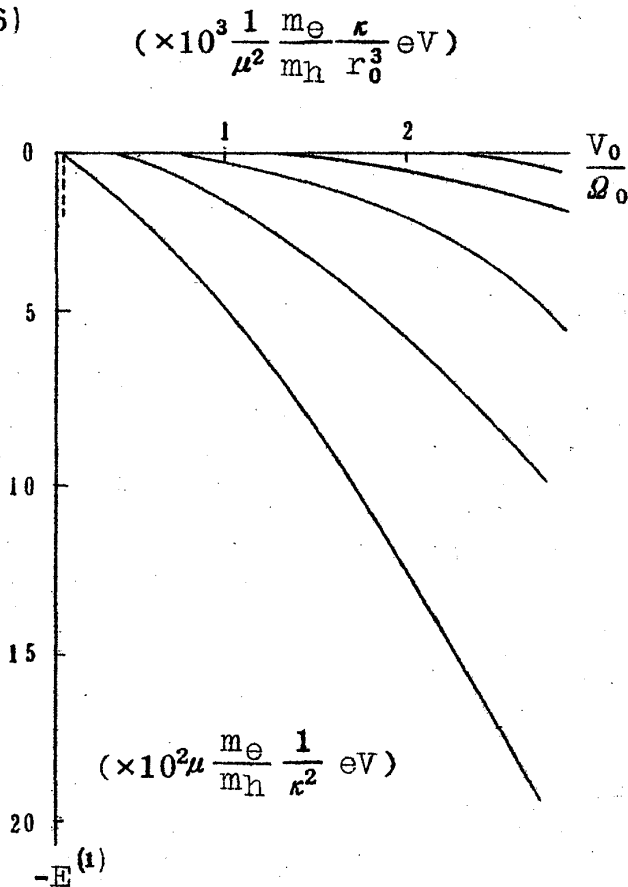
$$\left(\frac{8 M V_0}{\hbar^2 \lambda^2 \pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} > 2.405 \quad (45)$$

これより不純物ポテンシャルに対する要請は

$$\frac{V_0}{Q_0} > 59.0 \times \kappa \times \frac{1}{(\mu/m)^2} \cdot \frac{m_e}{m_h} \times \frac{1}{r_0^3} \text{ eV} \quad (46)$$

となる。また、 V_0/Q_0 に対する $E^{(1)}$ を計算して plotすると図(6)のようになる。

図 (6)



§ 2-3. アルカリハライド における一例

アルカリハライドや固体稀ガスでは多くの例について不純物励起子の吸収が観測されており，中には series 構造の見られるものもある²⁾。特にアルカリハライドでは，不純物励起子吸収は，陽イオンを置換したもの（Na-K系，K-Rb系）では見られず，陰イオンを置換したもの（塩化物・臭化物中の Br, I）については一つあるいはそれ以上見られることが知られている。

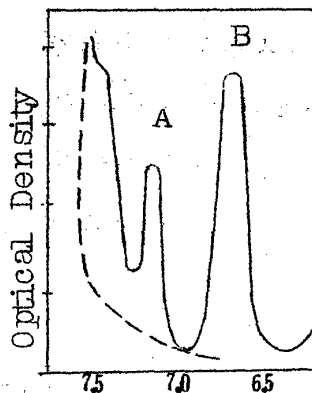
これは Frenkel モデルによ

っておおざっぱに理解出来る。励起子帯の中は評価することが出来ないが，全アルカリハライドについてそれ程大きな違いがないものとすれば，二種の結晶の原子（or イオン）の励起エネルギーの差としては実測される第一励起子の吸収エネルギーの差をとってもよいだろう。この差は陰イオンを同じくする Na-K系，K-Rb系では 0.1~0.2 eV，一方，陽イオンを同じくする Cl-Br系，Br-I系では約 1 eV，Cl-I系では約 2 eV と，確然とした差違がある。これは X を等しいとおいた場合，励起エネルギーの差がある程度大きくないと束縛状態が現われないという § 2-1. の結果と符合する。

次に KCl-KI にみられる series 構造について Wannier モデルによる結

果と照らし合わせてみよう。図(7)は KCl に少量の KI をドープした時の、母体の第一励起子の長波長側にみられる不純物励起子吸収である¹⁶⁾。Wannier モデルの有効性についてはいろいろ問題があり、多くの補正や改良を必要とするが、ここではこのモデルがそのまま使えるとしてのおおざっぱな議論にとどめる。不純物ポテンシャル V_0/ϕ_0 が両結晶のバンドギャップの差と考えてよいとすれば、これは約 2 eV、一方、電子・正孔対のクーロンエネルギーの目安として pure-KCl の第一励起子の束縛エネルギーをとるなら、これは約 1 eV であり、一方を小さい摂動と考えるのはよくない。従って(a)、(b)二つの取扱いが、中間的な場合にどのように連結されるかが興味ある問題となってくる。ここではこの問題にふれず、両極端の立場からながめてみる。

図 (7)

Photon energy in eV
(Nakamura et al.)

(a)の立場に立てば、図のピーク A, B は modify された hydrogen series の $n=1, 2$ にあたる。Hydrogen series そのものである(すなわち hole が完全に trap されている)として m_e を求めてみると、母体の吸収の $n=1, 2$ より求めた $\mu (=0.342m)^{17)}$ より小さくなるからこれは不都合である。従って、B はほぼ hydrogen series に近いが、A は大きく短波長側にシフトしているという(a)の立場は、この点都合がよいわけである。 $\mu, \kappa (=2.13), r_0 (=4.58)$ がわかっており、 m_e を与えれば series limit がきまり $E^{(0)}$ がわかるから、これらを用いて図(5)から A のシフトを評価してみると、hydrogenic limit からの束縛エネルギーの減りは

$m_h = m$ の時	約 15 %
$m_h = 2m$ の時	約 10 %
$m_h = 10m$ の時	negligible

となる。図(7)の説明にはまだかなり小さい値であるが、電子軌道半径が格子間隔に近い $n=1$ 状態を Wannier 方程式だけから説明し切るのが無理なのは当然

かもしれない。

(b)の立場によれば, A, Bは重心運動の二つの束縛状態を表わしている。しかし, これらの束縛エネルギーはかなり大きく, 母体の1s状態のみに付随したものと考えるのはあまりよいとは思えない。(b)の取扱いが適用出来るとして図(6)を用いてA, Bと母体の励起子吸収の位置関係を説明するには $m_h/m \sim 10^2$ が要求される。これは不当に大きな値でもある。結局, Baldiniの考えたように, A, Bはtrapされたholeのクーロン場に束縛された電子のhydrogen series と考えるのが自然で, Aが高エネルギー側にシフトしている(とみなす)原因の少なくとも一部はholeの広がりによる遮蔽効果にあると思われる。

§ 3. 励起子吸収の濃度変化

前節で扱った物質系(励起子)の電磁場に対するレスポンスを考察する。励起子の運動は, (3), (25)のようなボソン演算子のハミルトニアンで与えられているので, その近似に見合うような電磁場との相互作用は一般的に photon 演算子の励起子演算子との双一次形式である。Frenkel モデルの場合, atomic な dipole は $X_j c_{j\alpha}^* c_{js}$ で表わされるから

$$X_j c_{j\alpha}^* c_{js} = \frac{X_j}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\alpha}^+ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \quad (47)$$

のように j-site 原子の optical excitation の励起子生成演算子の一次結合で与えられる。従って, 結晶全体(不純物のある場合も含めて)の excitation も又そのような一次結合でなければならず, このことは Wannier モデルでも同様にあてはまる。

ここでは atomic dipole moment X がすべて共通という場合の Frenkel モデルに話を限ることにする。結晶全体の dipole は

$$\begin{aligned} X \sum_j c_{j\alpha}^* c_{js} &= \sqrt{N} X b_{0\alpha}^+ \\ &= \sqrt{N} X (b_{\mathbf{k}\alpha}^+)_{\mathbf{k} \rightarrow 0} . \end{aligned} \quad (48)$$

従って、光吸収に対応する dielectric function $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\alpha(\omega)$ は

$$\alpha(\omega) = \frac{NX^2}{2} \int_0^\infty \langle [b_{\mathbf{k}\lambda}, b_{\mathbf{k}\lambda}^+(t)] \rangle e^{-(s+i\omega)t} dt \quad (49)$$

但し $\mathbf{k} \rightarrow 0$ とし、 $\lambda = t_1, t_2$ (横波)。又平均は今の場合、物質系の基底状態としてよい。今

$$G_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}(\omega) = i \int_0^\infty \langle [b_{\mathbf{k}'\lambda'}, b_{\mathbf{k}\lambda}^+(t)] \rangle e^{-(s+i\omega)t} dt \quad (s \rightarrow 0) \quad (50)$$

なるグリーン関数を定義する。その満たすべき方程式は

$$\begin{aligned} \omega G_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}(\omega) &= \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \delta_{\lambda\lambda'} + E_{\lambda}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}(\omega) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{R}(\text{imp})} \sum_{\mathbf{k}''\lambda''} V_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}''\lambda''} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') \cdot \mathbf{R}} G_{\mathbf{k}''\lambda'', \mathbf{k}'\lambda'}(\omega) \\ &= \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \delta_{\lambda\lambda'} + E_{\mathbf{k}\lambda} G_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}''} \rho(\mathbf{k}-\mathbf{k}'') V_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}''\lambda''} G_{\mathbf{k}''\lambda'', \mathbf{k}'\lambda'}(\omega) \end{aligned} \quad (51)$$

ここで $\rho(\mathbf{k}-\mathbf{k}'')$ は Yonezawa-Matsubara¹⁸⁾ で定義されている不純物に関する projector に他ならない。又 § 2-1. のハミルトニアンで $X = X_1$ の場合をとれば

$$V_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}''\lambda''} = \frac{E_1 - E_0}{N} \sum_{\alpha} S_{\alpha\lambda}(\mathbf{k}) S_{\alpha\lambda''}(\mathbf{k}'') \quad (52)$$

である。方程式 (51) は記号的に

$$\omega \hat{G}(\omega) = 1 + \hat{\omega} \hat{G}(\omega) + \hat{\rho} \hat{V} \hat{G}(\omega) \quad (53)$$

又は

$$(\hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{\rho} \hat{V}) \hat{G}(\omega) = 1 \quad (54)$$

但し

$$\hat{G}_0(\omega) = [\omega - \hat{\omega}]^{-1} = \left\{ \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}}{\omega - E_{\lambda}(\mathbf{k})} \right\} \quad (55)$$

とかけ、従って又

$$\hat{G}(\omega) = [\hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{\rho} \hat{v}]^{-1} \quad (56)$$

と表わされる。これらの形式は Y - M 理論の出発点と全く parallel であるから、そこに用いられた手法をそのままここにあてはめることが出来る。

Y - M 理論によれば、一個の不純物に関する散乱過程及びそのくり返しを完全に取り入れ、かつその範囲内で正確な統計平均操作を行なった結果は次のように与えられる。

$$\hat{G}(\omega) = [\hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{\Sigma}(1)]^{-1} \quad (57)$$

又は

$$\hat{G}(\omega) = \hat{G}_0(\omega) + \hat{G}(\omega) \hat{\Sigma}(1) \hat{G}_0(\omega) \quad (57')$$

$$\{\hat{\Sigma}(1)\}_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} = \{P_1(c) \hat{v} + P_2(c) \hat{v} \hat{G}(\omega) \hat{v} + \dots\}_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} N \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (58)$$

この結果を用いて不純物濃度 c の全域 ($0 \leq c \leq 1$) にわたる $\hat{G}(\omega)$ を具体的に表わすことは、まだなされていない。ここでは、二種類の原子 A, B (それぞれの atomic excitation を E_A, E_B とする) からなる混晶の励起子スペクトルについて $c \rightarrow 0$ (又は $c \rightarrow 1$) の極限を次のような近似の範囲で求めた。すなわち

I. $c \rightarrow 0$ の場合, (58) の右辺の級数において cumulant $P_s(c)$ の lowest order を取る。すなわち

$$P_s(c) = c \quad (s=1, 2, \dots).$$

II. (57), (57'), (58) の self-consistent solution $\hat{G}(\omega)$ を求めることをあきらめ, (58) では $\hat{G}(\omega) = \hat{G}_0(\omega)$ とする。

以上の結果，期待される吸収スペクトルは明らかに次のようなものである。

1° Self-energy part $\hat{\Sigma}(1)$ は c の一次に比例する。(57) より

$$\hat{G}(\omega) = (\omega - E_{\lambda}(k) - \hat{\Sigma}(1))^{-1} \quad (59)$$

であって，統計平均の結果，グリーン関数は perfect lattice の eigenmode に関し diagonal で，exciton ピークは c の一次に比例する量 $\hat{\Sigma}(1)$ のシフトを示す。(49) にかんがみ， $k=0$ ， $\lambda=t$ が optical spectrum である。) $\hat{\Sigma}(1)$ は ω の関数であるから (59) の pole の $E_t(0)$ からのシフトは厳密には c -linear ではないかもしれないが， $\hat{\Sigma}(1)$ は $\omega = E_t(0)$ で non-singular であるからそこでの値を採用することにする。

2° (58) より

$$\hat{\Sigma}^u(\omega) = \frac{Nc \hat{v}}{1 - \hat{v} \hat{G}_0(\omega)} \quad (60)$$

これは $1 - \hat{v} \hat{G}_0(\omega)$ の零点が singular point になる。励起子帯の外でこのような real ω があれば，それは束縛状態に対応する。吸収スペクトルの式として (57) の代りに (57') を用い，その第二項の $\hat{G}(\omega)$ を $\hat{G}_0(\omega)$ でおきかえて考えれば，それが束縛状態の ω において c の一次に比例する吸収のピークを示すことになる。

母体の吸収ピークのシフトを評価するため，(52) の diagonal element と (59), (60) をまとめれば，我々のモデルにおける母体の吸収ピークのエネルギーは $c \rightarrow 0$ で次のように与えられる。

$$\omega = E_t + \frac{(E_1 - E_0)}{1 - (E_1 - E_0) G^0(E_t)} c, \quad (61)$$

$$E_t = E_0 - \frac{4\pi}{3} \frac{N}{Q} X^2 \quad (62)$$

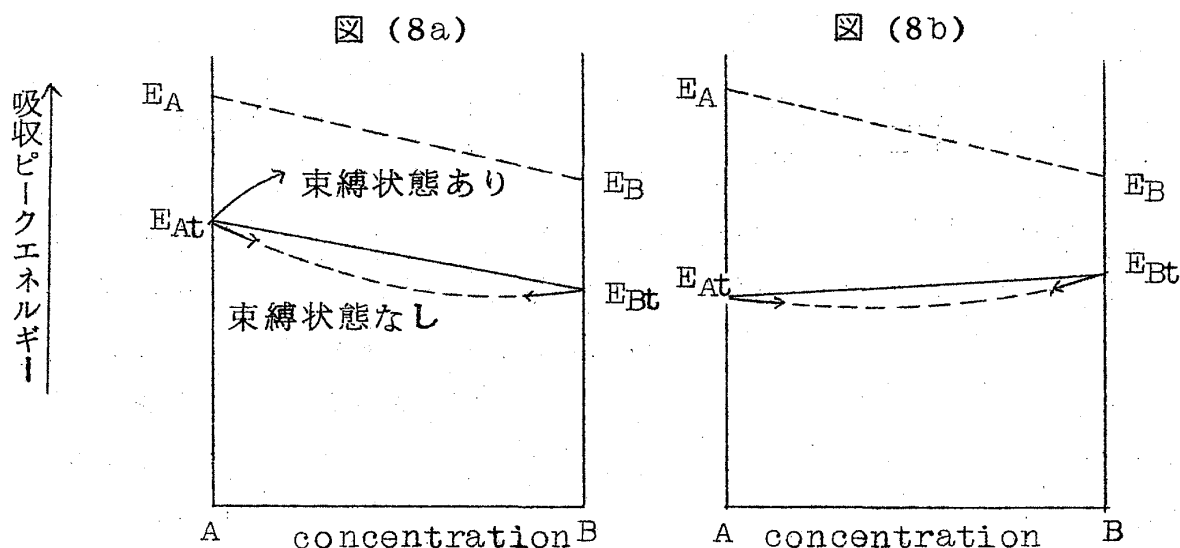
(61) 式の分母の $(E_1 - E_0) G^0(E_t)$ は $\hat{v} \hat{G}_0(E_t)$ の diagonal element で， $G^0(E)$ は § 2-1. の (18a) で定義されるものと一致する。 N/Q に濃度変化がないとするなら，不純物濃度を増す時のシフトの方向は (61) の c の係数

によってきまる。この係数の分母 $1 - (E_1 - E_0)G^0(E_t)$ は E_t 以下に束縛状態をもつ場合にのみ負となるから、シフトの方向は次の通りである。

1° $E_1 < E_0$ の場合、束縛状態がなければ低エネルギー側、ただし (c の係数) $< (E_1 - E_0)$ 、束縛状態があれば高エネルギー側。

2° $E_1 > E_0$ の場合、つねに高エネルギー側、ただし (c の係数) $< (E_1 - E_0)$ 。

これを A, B 二種の結晶 ($E_A > E_B$) について模式的に示せば図(8a) のようになる。これは、束縛状態のない場合には、吸収ピークの変化が直線的な連続変化から、中間濃度域で低エネルギー側へ「たるむ」傾向があることを示唆している。(61) の c の係数をしらべれば、シフトの大きさは $|E_A - E_B|$



が大きい程「たるみ」を大きくするように働くことがわかる。図(8b) は、格子定数が濃度とともに直線的に変化するという実験事実を、現象論的に (62) の Ω (結晶体積) の中に入れたもので、濃度域の両端で吸収ピークが共に低エネルギー側へシフトする可能性を示している。これらの「たるみ」の現象は実験には多くの例について観測されているが^{2,1)} それらの比較検討はまだ行なっていない。

本稿を終えるにあたり、グリーン関数の取扱いについて協力下さった金吉氏に感謝します。また、理論的な suggestion を下さった松原先生、実験的な information を下さった中井先生、中村氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば Supplement of Prog. Theor. Phys. 23(1962), 36(1966);
A. A. Maradudin: Solid State Physics 18(1966)273.
- 2) 中村：物理学会第22回年会（仙台，1967）3aA3.
- 3) 松原先生・豊沢先生からの情報．
- 4) S. Takeno: J. Chem. Phys. 44(1966)853.
- 5) M. Glicksman: 物理学会第22回年会（仙台，1967）3aA1.
- 6) E. Matsui: J. Phys. Soc. Japan 22(1967) 819.
- 7) F. Yonezawa and T. Matsubara: Prog. Theor. Phys. 35(1966)
357, 759.
- 8) J. J. Hopfield: Proc. 7th Int. Conf. Semiconductor
Physics (Paris, 1964); D. G. Thomas: Proc. 8th Int. Conf.
Semiconductor Physics (Kyoto, 1966); R. R. Sharma and
S. Rodriguez: Phys. Rev. 153(1967)823 など．
- 9) R. E. Merrifield: J. Chem. Phys. 38(1963)920.
- 10) K. Katsuura and M. Inokuchi: J. Chem. Phys. 41(1964)989.
- 11) W. R. Heller and A. Marcus: Phys. Rev. 84(1951)809.
- 12) J. J. Hopfield: Phys. Rev. 112(1958)1555.
- 13) P. W. Anderson: Concepts in Solids (Benjamin).
- 14) G. Baldini and K. Teegarden: J. Phys. Chem. Solids 27
(1966)943.
- 15) J. Hermanson and J. C. Phillips: Phys. Rev. 150(1966)652;
J. Hermanson: Phys. Rev. 150(1966)660.
- 16) K. Nakamura et al.: J. Phys. Soc. Japan 16(1961)1262.
- 17) T. Tomiki: J. Phys. Soc. Japan: 22(1967)463.
- 18) F. Yonezawa and T. Matsubara: Prog. Theor. Phys. 35(1966)
357.