

多フォノン無輻射遷移における Landau-Zener 公式の重要性

筑波大学物質工学系

住 斉

今までの固体物性物理の主流は、(絶縁体、金属、磁性体などという)物質のネーミング、あるいは、それらの間の相転移に代表される固体の熱平衡における性質の研究、及び、(電気伝導度、帯磁率、光学吸収係数などの)熱平衡からごくわずかに脱応答理論が成立する程度)はなれた系の性質の研究であった。しかし、(量子力学の一つの応用という)固体物性論がおこった約50年たった今日、上記の範疇に入る主要な現象の基本的な理解は、ほぼ達成されたという感じが濃い。実際、固体物性物理の流れは、現在、今までのと違った方向に枝分かれしつつあるように思える。

熱平衡から大きくはなれた系の研究、及び、その系が熱平衡に接する動的過程の研究は、上述の新しい流れの一つである。多フォノン無輻射遷移は、後者の範疇に入る動的過程の一つである。しかし、少し考えてみると、動的過程という言葉は、化学反応過程という言葉で言い直し得るものであることはすぐわかる。実に、動的過程の研究こそ、ずっと化学の中心課題であった。従って、動的過程の記述には、化学反応過程の記述と言葉を同じくするものが多い。この意味で、物性物理学と化学とが、同じテーブルにおいてともに相補いつつ同じ課題を討論する時代が来つつあるように思われる。勿論、動的過程の研究は、今まで、主に化学において切り用かれてきた。実際、多フォノン無輻射遷移の分野においても、その過程を記述する最も重要な道具は、(電子遷移を伴う)二重の原子衝突に使われる Landau-Zener 公式であり、その公式自体は、既に約50年前、1930年代の初めに提唱されている。

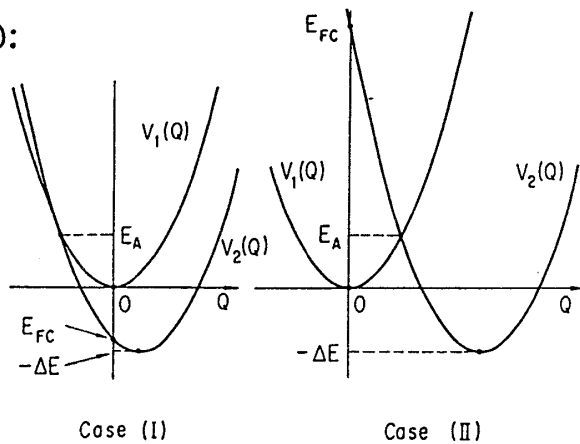
ところで、二重の原子衝突と固体中の多フォノン無輻射遷移とは、少し言葉の書き直しが必要である。例えば、A原子とB原子の衝突において、両原子とも中性である状態のエネルギーと、 A^+B^- のようになりオンになった状態のエネルギーは、二つの原子間の距離上の関数として、衝突の直前に交差し、その(項間)交差点において二つの状態間の電子の飛び移りがおこりうる。Landau-Zener 公式では、これは時間の関数として与えられる外部変数とみなされている。一応、多フォノン無輻射遷移においては、結晶格子の変形 Q が二つの状態の間の項間交差を引き起こす。 Q という座標(物性物理の言葉では配位座標、化学の言葉では反応座標)は、観測振動である種々のフォノン座標の一次結合であり、従って、量子力学的及び熱的擾動を伴う量子力学の変数である。従って、Landau-Zener 公式が多フォノン無輻射遷移に適用される為には、何らかの条件が課せられねばならない。

この条件を明らかにする目的で、電子・格子系のハミルトニアンから出発して Landau-Zener 公式を導く努力が、この3~4年余主に日本で行われてきた。^{1~4)} この問題の先鞭は、より那須と菅沼¹⁾によってつけられた。しかし彼らの得た条件は非常にきびしいものがあり、多フォノン無輻射遷移の具体的な問題において、それは殆ど満たされにくい。従って、彼らの結論は、彼ら自身の期待とは裏腹に、多フォノン無輻射遷移には Landau-Zener 公式は殆ど役に立たないと言わざるを得ないものがあった。その後、この状況は、筆者³⁾及び菅沼⁴⁾によって改善された。その条件は、電子・格子相互作用の結果得られる格子緩和エネルギーが、平均のフォノンエネルギーよりも十分大きいといういめゆる強結合電子・格子系の条件が満たされるということのみである。多フォノン無輻射遷移自体、電子と格子の強い結合を介して初めて起り得るものである。

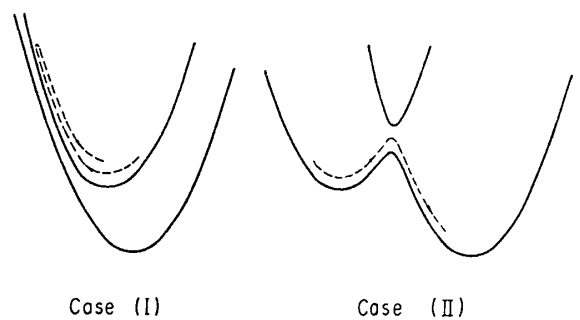
強い電子・格子相互作用が実現される為には、無輻射遷移が起る二つの電子状態の間でエネルギー差が局在状態とならなければならない。また、遷移の始状態において格子系が熱平衡にある静的レジームと、遷移の始状態が他の状態例えば基底状態からの光励起によって作られるような場合には、無輻射遷移の始状態において最初格子系が熱平衡でない動的レジームとがある。動的レジームにおいては、格子系が熱平衡に緩和し切る前のごく短い ($\sim 10^{-13}$ 秒程度の) 間に、無輻射遷移が大幅に増強されるのである。従って、多フォノン無輻射遷移が起る場合と二つの場合がある。

(I). 局在状態間の無輻射遷移 (静的レジーム):

オ一図には、遷移の始状態と終状態における断熱ポテンシャル $V_1(Q)$ と $V_2(Q)$ が書かれている。 $V_1(Q)$ と $V_2(Q)$ の配置によって Case (I) と Case (II) の別がある。この場合、項間交差は、配位座標 Q が熱的 (及び量子力学的) 揺動の結果として原点 O から交差点 A まで到達することによって起る。従って、遷移確率は、活性化エネルギー E_A を伴う熱活性化型の温度変化をする。また、その指数関数因子 $\exp(-E_A/k_B T)$ の前につく係数は、非断熱極限 (遷移を引き起こす二つの状態間の) 混合積分 J が十分小さく、遷移を摂動論で扱う極限) と断熱極限 (J が十分大きく、 J が絡む二つの状態を断熱近似により対角化して得られる断熱ポテンシャルが意味を持つ極限 (オ二図参照)) とで非常に違う。前者の極限では、 J は J^2 に比例し、平均のフォノン振動数より十分小さいければ、後者の極限では、



オ一図

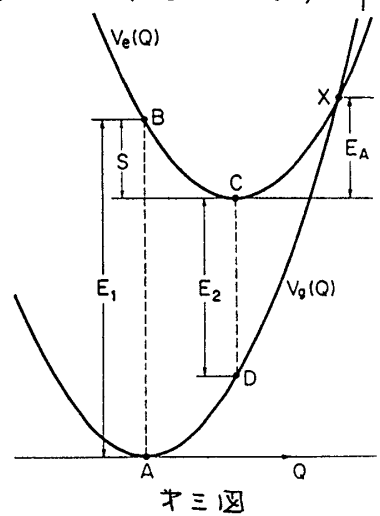


オ二図

例えば、Case (II) では、 J は試行周波数と呼ばれる平均のフォノン振動数程度の値となり、 J は J^2 に比例しなくなる。この二つの極限をつなぐ遷移確率の一般的表式は、Landau-Zener 公式を使って得られる。³⁾

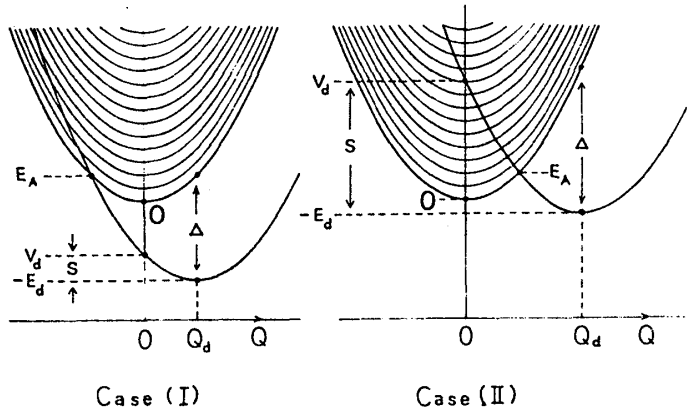
(II). 局在状態間の無輻射遷移 (動的レジーム):

イオン結晶中の F 中心には、発光が観測されるものとされないものがある。⁵⁾ オ三図には、F 中心の基底状態と励起状態における断熱ポテンシャル $V_g(Q)$ と $V_e(Q)$ が書かれている。F 中心の励起は、 $V_g(Q)$ と $V_e(Q)$ との間の交差点 X を通って無輻射消滅する。発光が観測されない F 中心は、点 B が点 X より高い場合である。この場合、F 吸収帯の光によって点 A から点 B まで上げられた格子系は、 B から C に向かって緩和を開始するが、緩和の途中に C を通り越して X に至る。この場合、励起の無輻射消滅は、格子系が熱平衡に緩和する途中のごく短時間内に起る。このことは、発光収率の励起光エネルギー依存性についての実験⁶⁾ 及び理論⁷⁾ の両面から確かめられた。ここでも Landau-Zener 公式が重要な役割を演ずることは言うまでもない。



オ三図

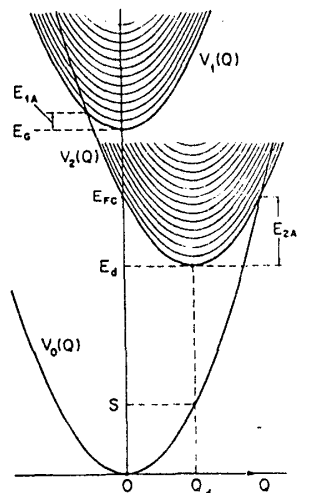
(Ⅲ). 局在状態と連続状態間の無輻射遷移(静的レジーム): 自由励起子が、自縄自縛励起子との間のパテンシャル障壁を越えて自縄自縛される過程で、半導体中に注入された少数担体が、禁制帯中深くに準位を作る不純物(深い不純物という)に捕獲される過程はこの場合に当たる。オ四図には、後者の場合における、自由担体の連続状態における断熱不テンシアル(多重線)と深い不純物に



オ四図

捕獲されたときの断熱不テンシアル(一重線)とが書かれています。深い不純物による捕獲断面積は、活性化エネルギー E_A を持つ熱活性化型の温度変化なしの指数関数因子の前の係数 σ_0 は、多くの不純物に対して $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ 程度の値となることが観測されている。⁸⁾ σ_0 の値を求めて複雑な振動計算がなされているけれども、⁹⁾ の値は、そのように得られる値のほどではないように思える。実際、断熱極限における(これは無輻射遷移の相互作用によらず) σ_0 の上限が大体 10^{-19} cm^2 程度の値となる。⁹⁾ 従って上述の観測結果は、普通の半導体では断熱近似が良く成立する」とこの結果として理解されるべきことのように思える。

(Ⅳ). 局在状態と連続状態間の無輻射遷移(動的レジーム): 半導体中の深い不純物に電子と正孔が連続捕獲される場合がこれである。オ五図において、 $V_1(Q)$ は、電子・正孔ともに自由なときの断熱不テンシアルの座であり、 $V_2(Q)$ は、それらの内の少数担体が捕獲されたときの断熱不テンシアルの座であり、 $V_0(Q)$ は、更に他方の多数担体も捕獲され再結合が完了したときの断熱不テンシアルである。この場合、少数担体の捕獲(活性化エネルギー E_A)後、格子系は Q_d に向って緩和を開始するが、その途中で Q_d を通り越して、 $V_2(Q)$ と $V_0(Q)$ の交差点に達し得る。従って、少数担体の捕獲後、ごく短時間の内に、無輻射再結合が完了する。¹⁰⁾ この過程は、多数担体の濃度に依存する。実際、半導体レーザ動作中のときに存在する担体濃度程度 n とは、問題となることがあろう。



オ五図

半導体中の深い不純物を介した担体の無輻射捕獲と再結合の際に、不純物のせいでごく短時間ではあるが、激しい格子振動が誘起されることは今述べた。この振動が、不純物自身を動かしたり、新たな穴陥を作ったりすることが観測されている。この再結合増強穴陥反応は、発光ダイオードと半導体レーザの劣化に関係しており、¹¹⁾ 昨今、基礎及び応用の両分野で非常に活発な研究が展開されている。この現象は、深い不純物準位を介した無輻射遷移に因する反応座標に沿った格子緩和の途中で、そのエネルギーが他の反応座標に流れることにより、それに沿った穴陥反応が誘起される動的理論¹²⁾ により記述されるように思える。

- 1) K. Nasu and Y. Kayanuma: J. Phys. Soc. Jpn. 45 ('78) 1341, B U' 日本物理学会誌 35 ('80) 226; K. Nasu: Relaxation of Elementary Excitations (Ed. R. Kubo and E. Hanamura) Springer ('80) p. 34.
 2) H. Kusunoki: Phys. Rev. B 20 ('79) 2512. 3) H. Sumi: J. Phys. Soc. Jpn. 49 ('80) 1701, and a preprint submitted to the same journal ('82). 4) 菅沼洋輔: 本研究会予稿集. 5) R. Bartram and A. Stoneham: Solid State Commun. 17 ('75) 1593. 6) S. Wakita et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 50 ('81) 2781. 7) H. Sumi: submitted to Solid State Commun. ('82). 8) C. Henry and D. Lang: Phys. Rev. B 15 ('75) 989. 9) H. Sumi: J. Phys. Soc. Jpn. 49 ('80) Suppl. A, 227.
 10) H. Sumi: Phys. Rev. Lett. 47 ('81) 1333. 11) I. Hayashi: J. Phys. Soc. Jpn. 49 ('80) Suppl. A, 57. 12) 佐々木: 昭和67年日本物理学会春の分科会予稿集.