

第4章 光機能

はじめに

現代は光エレクトロニクスの時代である。光機能材料や光デバイスは、テレビジョン、光ファイバー通信、光記録というようなさまざまな分野で現代の情報化社会を支えているばかりではなく、マルチメディア時代を担うキーテクノロジーであると言われている。また、一歩進んで、動画像のような2次元の大量の情報を一挙に処理する能力をもつ光コンピュータを実現しようという研究や、画像の入力機能と脳の情報処理機能を同時に持つ人工網膜素子も試作されている。一方、エネルギーの分野でも太陽光発電が実用化段階に入り、さらに高効率の太陽電池をめざす研究が進められている。この章では、発光、表示、受光、光伝送、光記録など光デバイスを支えるさまざまな光機能の基礎となる物質の光学的性質（光物性）について学習する。

4.1 光学現象の巨視的機構—物質中の光の伝搬—

4.1.1 等方性連続媒質の中の光の伝搬

ここでは、物質を連続媒質であるとして扱う。光の波長は原子の尺度に比べれば1000倍以上も大きいので光の伝搬を論じるときにはこのような扱いをしてもかまわない。連続媒質中をx方向に進む光の電界ベクトルEは

$$E = E_0 e^{-i\omega t + iKx/c} \quad (4.1.1)$$

で表される。上式においてKは波数を表す。等方性の媒体においては $K = \omega N/c$ とおくことができる。ここにNは複素屈折率で、屈折率nと消光係数κを用いて、 $N = n + i\kappa$ と表される。nとκを併せて光学定数という。このNを式(4.1.1)に代入すると

$$E = E_0 e^{-\omega\kappa x/c} \cdot e^{-i\omega(t - nx/c)} \quad (4.1.2)$$

となる。この式の、最初の因子 $e^{-\omega\kappa x/c}$ は振幅が距離とともに減衰していく様子を表し、二番目の因子 $e^{-i\omega(t - nx/c)}$ が波の伝搬していく様子を表す。光の強度Iは波の振幅の絶対値の二乗に比例する量であるから、

$$I \propto |E|^2 = E_0^2 e^{-2\omega\kappa x/c} \quad (4.1.3)$$

で表されるが、これは光が物質中を進むときに吸収を受けて弱くなったことを表す。このように、κは光の減衰を表すので消光係数という。

物質による光の吸収の強さを表すのが吸収係数 α [m⁻¹] である。吸収係数は入射光の強度が1/eになるまでに光が進む距離の逆数である。すなわち、物質中を、0からx[m]まで光が進んだとき、x=0においてI(0)であった光強度がxにおいてはI(x)になっていたとすると、

$$I(x) = I(0) e^{-\alpha x} \quad (4.1.4)$$

として、吸収係数αが定義される。吸収係数と消光係数の関係は、式(4.1.3)と式(4.1.4)を比較して

$$\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda \quad (4.1.5)$$

と与えられる。ここにλは波長を表す。

このときの電磁波の伝搬の様子はマクスウェルの方程式を用いて表すことができる。すなわち、

$$\text{rot } H = \partial D / \partial t + J$$

$$(4.1.6)$$

$$\text{rot}E = -\partial B / \partial t$$

ここに、 E, H は、それぞれ、電界[V/m]、磁界[A/m]を表すベクトル量である。また、 D, B, J は、それぞれ、電束密度[C/m²]、磁束密度[T(テスラ)]、電流密度[A/m²]を表す。媒質が等方的であり、外部磁界や外部電界などを加えなければ、 D と E の関係、 B と H の関係、および、 J と E の関係は、スカラーの比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 μ_r 、および、導電率 σ を用いて、

$$\begin{aligned} D &= \epsilon_r \epsilon_0 E \\ B &= \mu_r \mu_0 H \\ J &= \sigma E \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

と書き表される。 ϵ_0, μ_0 は真空の誘電率および透磁率である。ここに、 $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ であることに注意しておこう。

光の周波数 ($\sim 10^{14}$ Hz) に対しては、比誘電率 ϵ_r は複素数であって、一般に

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \quad (4.1.8)$$

と書き表される。

一方、比透磁率 μ_r は光の周波数においては1とみなせる。また、伝導電流を変位電流にくりこむことによって、(4.1.6)式の第1式は J を省略でき、第2式と対称性のよい関係となる。ここで、 E, H に(4.1.2)式のような時間、距離依存性を仮定すると、マクスウェルの方程式は

$$(\nabla^2 - \epsilon_r) E = 0 \quad (4.1.9)$$

となる。(問題4.1参照) この方程式が $E \neq 0$ なる解を得るためには

$$\nabla^2 = \epsilon_r \quad (4.1.10)$$

でなければならない。この式に、 $\nabla^2 = n^2 - \kappa^2$ 、 $\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r''$ を代入して実数部どうし、虚数部どうしを比較すると

$$\begin{aligned} \epsilon_r' &= n^2 - \kappa^2 \\ (4.1.11) \end{aligned}$$

$$\epsilon_r'' = 2n\kappa$$

という関係が導かれる。透明媒体を扱っているときは、吸収が0すなわち $\kappa=0$ とみなせるので、第1式から

$$\epsilon_r = n^2 \quad (4.1.12)$$

が導かれる。この式を使うと、比誘電率がわかれば屈折率のおよその見積もりをすることができる。たとえば、Si単結晶の比誘電率 ϵ_r は11.9である。上式を使うとSiの透明領域の屈折率が $n=3.44$ と求められる。(このことは、比誘電率が電子分極のみから生じている場合のみ正しい。)

次に、(4.1.11)から、 n, κ を ϵ の関数として求めると、

$$\begin{aligned} n &= (|\epsilon| + \epsilon_r') / 2 \\ (4.1.13) \end{aligned}$$

$$\kappa = (|\epsilon| - \epsilon_r') / 2$$

が得られる。ここに、 $|\epsilon| = (\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)^{1/2}$ である。

4. 1. 2 異方性媒質中の光の伝搬 — 複屈折と光学遅延

いままでは、誘電率が方向に依存しない(等方性)として議論を進めてきた。特定の方向(いま、

x 軸としておく) の誘電率の成分が、それに垂直な方向の誘電率の成分と異なる場合、異方性があるという。異方性のある場合、電界ベクトル E の向きと電束密度ベクトル D の向きは一般に平行ではない。従って、 $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ の式において、比誘電率 ϵ_r はスカラーではなくテンソルを使って、次式で表さなければならない。

$$\epsilon_r = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.1.14)$$

ここで、問題を簡単にするために、 x 方向が、 y, z 方向と異なるような一軸異方性を持つとする。(x 軸を光軸という。) このとき $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$ となるので、 ϵ テンソルは ϵ_{xx} と ϵ_{zz} の 2 成分で記述できる。

x 方向に進む波と z 方向に進む波の 2 つの場合についてのみ考察する。

まず、式 (4.1.2) で表される x 方向に進む波についてマクスウェルの方程式を適用すると、永年方程式は

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{zz} - N^2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} - N^2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.1.15)$$

となるので、 N の固有値は

$$N^2 = \epsilon_{zz} \quad (4.1.16)$$

のみとなり、あたかも屈折率 $\epsilon_{zz}^{1/2}$ の等方性媒質中を伝搬する波のように伝搬する。

一方、異方性軸に垂直な方向 (z 軸方向) に進む波

$$E = E_0 e^{-i\omega(t - Nz/c)} \quad (4.1.17)$$

についての永年方程式は

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} - N^2 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{zz} - N^2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.1.18)$$

となる (問題 4.2 参照) ので、 N の固有値は

$$N^2 = \epsilon_{xx} \text{ または } N^2 = \epsilon_{zz} \quad (4.1.19)$$

となって、2 つの値を持つ。それぞれに対応する固有関数は、 x 方向に偏り屈折率 $\epsilon_{xx}^{1/2}$ をもつ波 (異常光線) と、 x 軸に垂直な y 方向に偏り、屈折率 $\epsilon_{zz}^{1/2}$ をもつ波 (正常光線) である。従って、 z 方向に進む波は、電界の x 成分と y 成分とで異なる屈折率を見ることとなる。これを複屈折という。方解石を用いて文字を見ると二重に見える。これは、異常光線がスネルの法則に従わないからである。一軸異方性をもつ物質の任意の入射方向に対する屈折率は図 4.1.1 のような屈折率楕円体で表すことができる。すなわち常光線については、 $n = \epsilon_{zz}^{1/2}$ の球で、異常光線については、回転軸方向の屈折率が $n = \epsilon_{zz}^{1/2}$ でそれに垂直な方向の屈折率が $n = \epsilon_{xx}^{1/2}$ であるような回転楕円体によって表される。

いま簡単のために誘電率が実数であるとする。電界ベクトルが xy 面内で x 軸から 45° 傾いているような偏光がこの媒体の z 方向に入射したとする。媒体中を z 方向に長さ z だけ進んだ位置での電界をみると、 x 成分の位相変化は $\omega \epsilon_{xx}^{1/2} z / c$ であるのに対し、 y 成分の位相変化は $\omega \epsilon_{zz}^{1/2} z / c$ であるから差し引きすると

$$\delta = \omega (\epsilon_{xx1/2} - \epsilon_{zz1/2}) z / c \quad (4.1.20)$$

の位相差を受けることになる。この位相差 δ のことを光学的遅延(リターデーション)と呼んでいる。位相差 δ が $\pm\pi/2$ (4分の1波長) となると、電界ベクトルの軌跡は円となる。これを円偏光と呼ぶ。 δ が $\pm\pi$ (半波長) となると、電界ベクトルの軌跡は入射光と 90° 傾いた直線偏光となる。

水晶やサファイアなど異方性を持つ結晶を適当な厚みに切り出すと、4分の1波長板や半波長板を作ることができる。一般にこのような光学素子を移相板と呼んでいる。直線偏光子と4分の1波長板を組み合わせると円偏光を作ることができる。

4. 1. 3 光の屈折と反射

ここでは、光が2つの異なる媒体の間を通り抜けるときどのような現象が起きるかをのべる。よく知られているように誘電率の異なる媒体の界面では反射がおきるとともに、光が界面に斜めに入射すると屈折が起きる。一般に反射の際には光の位相の変化も起きる。反射率や位相の変化は媒体の屈折率と消光係数を使って記述できる。光が斜め入射するとき、偏光の向きが入射面に垂直か、面内にあるかで反射率や反射の際の位相の飛びが異なる。この性質を使って物質の屈折率や消光係数さらには薄膜の厚さなどを精密に求めることができる。この技術をエリプソメトリと呼んでいる。この節では境界における電磁波の連続性にもとづいて屈折や反射の問題を取り扱う。

A. 光の屈折

図 4.1.2 のように等方性媒質 1 (誘電率 ϵ_1 、屈折率 n_1) から等方性媒質 2 (誘電率 ϵ_2 、屈折率 n_2) に向かって、平面波の光が入射するときの反射と屈折を考える。両媒質は均質であり、それぞれの媒質の比誘電率は ϵ_1 、 ϵ_2 であるとする。

境界面から媒質 2 の中に向かう法線方向を z 軸にとる。光の入射面は xz 面内にあるとする。入射光と法線のなす角(入射角)を ψ_0 、反射光の法線となす角を ψ_1 、媒質 2 へと屈折する光の法線となす角を ψ_2 とする。

入射光、反射光、屈折光の波動ベクトルをそれぞれ k_0, k_1, k_2 とすると各媒質において、波動ベクトルの大きさに成り立つ次の関係式を得る。

$$k_0 = k_1 = (\omega/c) \epsilon_{1/2} = (\omega/c) n_1 \quad (4.1.21)$$

$$k_2 = (\omega/c) \epsilon_{2/2} = (\omega/c) n_2$$

界面での電界成分と磁界成分の連続性から、

$$\psi_1 = \psi_0 \quad (4.1.22)$$

$$\sin\psi_2 / \sin\psi_0 = k_0 / k_2 \quad (4.1.23)$$

を得る。

いま話を簡単にするため媒質 1 は真空 ($\epsilon_1 = 1 + i0$) とすると、式 (4.1.21) より k_0, k_1 は実数となる。これに対し k_2 は一般に複素数になるが、もし第 2 の媒体も透明 ($\kappa = 0$ 、従って $\epsilon_2 = n_2$) であるならば、 k_2 も実数となる。このとき、(4.1.23)式は

$$\sin\psi_2 / \sin\psi_0 = 1/n \quad (4.1.24)$$

となる。これはおなじみのスネルの法則である。

B. 反射の公式

<一般の入射角の場合>

図 4.1.2 において、入射面（入射光と法線を含む面）を xz としたとき、この面に垂直な電界ベクトルの成分 (y 成分) を E_s と垂直を意味するドイツ語 senkrecht の頭文字の s をつけて表し、入射面内の成分を E_p と p (parallel) をつけて表す。入射側には 0 をつけ、反射光には 1、屈折光には 2 をつける。入射光と反射光の電界の比を複素振幅反射率またはフレネル係数という。p 偏光、s 偏光に対するフレネル係数 r_p, r_s は、斜め入射の場合異なった値をもち、それぞれ次式で与えられる。

$$\begin{aligned} r_p &= E_{1p}/E_{0p} = (K_2^2 \cos \psi_0 - K_0 \cos \psi_2) / (K_2^2 \cos \psi_0 + K_0 \cos \psi_2) \\ &= \tan(\psi_0 - \psi_2) / \tan(\psi_0 + \psi_2) \end{aligned}$$

(4.1.25)

$$\begin{aligned} r_s &= E_{1s}/E_{0s} = (K_0 \cos \psi_0 - K_2 \cos \psi_2) / (K_0 \cos \psi_0 + K_2 \cos \psi_2) \\ &= -\sin(\psi_0 - \psi_2) / \sin(\psi_0 + \psi_2) \end{aligned}$$

となる。ここに、 $r_p = |r_p| e^{i\delta_p}$ 、 $r_s = |r_s| e^{i\delta_s}$ である。（上の式の導出は下の問題参照）

(4.1.23)式を利用して ψ_2 を ψ_0 で表すと、

$$r_p = \{K_2^2 \cos \psi_0 - K_0 (K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0)^{1/2}\} / \{K_2^2 \cos \psi_0 + K_0 (K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0)^{1/2}\}$$

(4.1.26)

$$r_s = \{K_0 \cos \psi_0 - (K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0)^{1/2}\} / \{K_0 \cos \psi_0 + (K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0)^{1/2}\}$$

が得られる。

光強度についての反射率 R は $|r|^2$ で与えられるから、

$$R_p = |\tan(\psi_0 - \psi_2) / \tan(\psi_0 + \psi_2)|^2$$

(4.1.27)

$$R_s = |\sin(\psi_0 - \psi_2) / \sin(\psi_0 + \psi_2)|^2$$

となる。上式において、もし、 $\psi_0 + \psi_2 = \pi/2$ であれば、 \tan が発散するため R_p は 0 となる。このとき、反射光は s 偏光のみとなる。このような条件を満たす入射角をブリュースター角という。ブリュースター角を利用すると、斜め入射の反射光を偏光子を通して見ることにより偏光子の電界透過方向を決めることが可能となる。

(4.1.26)式を使って、第1の媒体が真空、第2の媒体の複素屈折率が N の場合について p、s 両偏光に対する反射率を求めると、

$$R_p = |N_2 \cos \psi_0 - (N_2^2 - \sin^2 \psi_0)^{1/2}|^2 / |N_2 \cos \psi_0 + (N_2^2 - \sin^2 \psi_0)^{1/2}|^2$$

(4.1.28)

$$R_s = |\cos \psi_0 - (N_2^2 - \sin^2 \psi_0)^{1/2}|^2 / |\cos \psi_0 + (N_2^2 - \sin^2 \psi_0)^{1/2}|^2$$

が得られる。図 4.1.3 は、(4.1.28)式にもとづいて計算した $N=3+i0$ の場合の R_p, R_s の入射角依存性である。 R_p は入射角 70° 付近で 0 となっており、ブリュースター角が 70° と決定された。

<垂直入射の場合>

垂直入射の場合、 $\psi_0=0$ 、従って $\psi_1=0$ 。このとき電界に対する複素振幅反射率 r として、

$$r = r_p = (K_2 - K_0) / (K_2 + K_0)$$

を得る。(定義により入射光の p 成分 E_{0p} の向きと反射光の p 成分 E_{1p} の向きとは逆になることに注意)

この式に式 (4.1.21) を代入すると次式に示すようになる。

$$r = (\epsilon_{21/2} - \epsilon_{11/2}) / (\epsilon_{21/2} + \epsilon_{11/2}) \quad (4.1.29)$$

媒質 1 は透明 (屈折率 1)、媒質 2 は吸収性 (屈折率 n 、消光係数 κ) とすると、

$$\epsilon_{11/2} = 1, \quad \epsilon_{21/2} = n + i\kappa$$

となるので、(4.1.32) 式は

$$r = (n + i\kappa - 1) / (n + i\kappa + 1) \equiv R_{1/2} e^{i\theta} \quad (4.1.30)$$

と書ける。ここに $R = |r|_2$ は光強度の反射率、 θ は反射の際の位相のずれであって、次の 2 式のように表すことができる。

$$R = \{(n-1)^2 + \kappa^2\} / \{(n+1)^2 + \kappa^2\}$$

$$(4.1.31)$$

$$\theta = \tan^{-1} \{2\kappa / (n^2 + \kappa^2 - 1)\}$$

以上から光が界面に垂直に入射したとき、反射光の強度は入射光の R 倍となり、反射光の位相は入射光の位相から θ だけずれることが導かれた。次節で述べるように位相は反射率のスペクトルからクラマース・クローニヒの関係式を使って計算で求めることができる。

C. 偏光解析 (エリプソメトリ)

(4.1.25) の 2 つの式の比をとると、

$$r_p / r_s = -\cos(\psi_0 + \psi_2) / \cos(\psi_0 - \psi_2) = |r_p / r_s| e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (4.1.32)$$

ここで、 $\tan\Psi = |r_p / r_s|$ 、 $\Delta = \delta_p - \delta_s$ とおくと

$$r_p / r_s \equiv \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (4.1.33)$$

となる。ここに Ψ 、 Δ は実数である。

いま、真空中から、入射面から 45° 傾いた直線偏光 ($E_s = E_p$) を、誘電率 ϵ_r (複素屈折率 $n = n + i\kappa$) の媒体に入射する場合を考える。反射光は一般には楕円偏光になっているが、その p 成分と s 成分の逆正接角 Ψ と位相差 Δ を測定すれば ϵ_r が求められる。(測定には $1/4$ 波長板と回転検光子を用いる。) この方法を偏光解析またはエリプソメトリという。

$$\epsilon_r' = \sin^2\psi_0 \tan^2\psi_0 (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta) / (1 + \sin^2 2\Psi \cos \Delta)^2 + \sin^2 \psi_0$$

$$(4.1.34)$$

$$\epsilon_r'' = \sin^2\psi_0 \tan^2\psi_0 \sin 4\Psi \sin \Delta / (1 + \sin^2 2\Psi \cos \Delta)^2$$

(4.1.13) 式を用いれば、 n および κ が求められる。

D. クラマース・クローニヒの関係式

誘電率、磁化率など外場に対する線形の応答を示す ω の関数の実数部と虚数部の間には、クラマース・クローニヒの関係式が成立する。次の節に示されるように (図 4.2.3) 誘電率の虚数部は電磁波がある特定の周波数 ω_0 を中心とした山形のスペクトルを示す。これは ω_0 付近の周波数を選択的に吸収することを表している。これに対して、実数部は ω_0 付近で正から負に符号を変える分散形の形状を示す。

線形応答関数 $f(\omega) = f'(\omega) + i f''(\omega)$ の実数部 f' と虚数部 f'' とのあいだには、

$$f'(\omega) = (2/\pi) \rho \int d\omega' \omega' f''(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2)$$

$$(4.1.35)$$

$$f''(\omega) = (-2\omega/\pi) \rho \int d\omega' f'(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2)$$

の関係式が成立する。第1式は、虚数部のスペクトルが $(0, \infty)$ の範囲で知られておれば、実数部が計算で求められることを表している。第2式はその逆のプロセスが可能であることを示す。 ρ は積分の主値を表す。

第1式を部分積分すると、

$$f'(\omega) = (1/2\pi) \int d\omega' \ln |(\omega' + \omega)/(\omega' - \omega)| df''(\omega')/d\omega' \quad (4.1.36)$$

となるが、 $\ln |(\omega' + \omega)/(\omega' - \omega)|$ は $\omega' = \omega$ 付近でのみ大きな値をもつので、 $f'(\omega)$ は $f''(\omega)$ の微係数に対応する。これが、図4.1.4において ε' が ε'' の微分形のスペクトルとなる理由である。

複素振幅反射率 $r(\omega) = R_{1/2}(\omega) e^{i\theta(\omega)}$ の自然対数をとった $\ln r(\omega) = \ln R_{1/2} + i\theta$ の実数部と虚数部に対してクラマースクローニヒの式を適用すると、

$$\theta(\omega) = -(\omega/\pi) \int d\omega' \ln R(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) \quad (4.1.37)$$

反射率 R のスペクトルが広い波長範囲で得られておれば、反射の際受ける位相のずれ θ を計算で求められる。 R と θ が得られれば、光学定数 n と κ が求められる。垂直入射の反射率（光強度） R と、反射の際の位相のずれ θ が与えられたとき、 n 、 κ を R と θ を用いて次式のように表される。

$$n = (1-R) / (1+R-2R_{1/2}\cos\theta)$$

$$(4.1.38)$$

$$\kappa = 2R_{1/2}\sin\theta / (1+R-2R_{1/2}\cos\theta)$$

消光係数 κ は(4.1.5)式によって吸収係数 α と結びついているので、反射スペクトル R から吸収スペクトルが求められる。

4. 1. 5 光学活性

物質に直線偏光を入射したとき、透過光が入射光の偏光の方向から回転していたとすると、旋光性を持つという。ぶどう糖、しょ糖、水晶などは電界、磁界などを加えなくても旋光性を持つ。これを自然旋光性という。一方、酒石酸の水溶液などでは、直線偏光を入射すると楕円偏光になるという性質がある。これを円二色性という。旋光性と円二色性とを併せて光学活性という。磁界または磁化によって生じる光学活性を磁気光学効果、電界または電気分極によって生じる光学活性を電気光学効果という。ここでは光学活性（旋光性や円二色性）が左右円偏光に対する物質の応答の差に基づいて生じることを説明する。

図4.1.5において光は紙面に垂直に裏側に向かっているものとする。時計回りの電界ベクトルを右円偏光、反時計回りの電界ベクトルを左円偏光と定義する。

直線偏光の電界ベクトルの軌跡は(a)のように、振幅と回転速度が等しい右円偏光と左円偏光との合成で表される。(a)の直線偏光が物質を透過したとき、もし透過光の右回り成分が(b)のように左回り成分よりも位相が進んでいたとするとこれらを合成した電界ベクトルの軌跡は、もとの直線偏光から傾いたものになる。この傾きの角が旋光角 θ で、右円偏光と左円偏光の位相差の半分に等しい。すなわち θ は次式で与えられる。

$$\theta = -(\omega \ell / 2c) \Delta n \quad (4.1.39)$$

ここに Δn は右円偏光と左円偏光に対する屈折率の差、 l は試料の長さを表す。一方、もし (c) のように右円偏光と左円偏光のベクトルの振幅に差が生じたとき、それらの合成ベクトルの軌跡は楕円になる。このような性質を円二色性と呼ぶ。楕円偏光の楕円率角 η は楕円の短軸と長軸の長さの比の逆正接 (\tan^{-1}) であるが、この比が小さいときは長さの比としてもさしつかえない。右・左円偏光に対する吸収係数をそれぞれ α_+ 、 α_- とすると η は

$$\eta = (e^{-\omega\kappa_+/c} - e^{-\omega\kappa_-/c}) / (e^{-\omega\kappa_+/c} + e^{-\omega\kappa_-/c}) \doteq -(\omega l / 2c) \Delta\kappa \quad (4.1.40)$$

ここに $\Delta\kappa$ は右円偏光と左円偏光に対する消光係数の差である。

以上は左右円偏光の位相と振幅の違いを別々に考えたのであるが、現実には両方が同時に生じるので、合成ベクトルは (d) のように主軸の傾いた楕円偏光になっている。このように、旋光性や円二色性は右円偏光と左円偏光に対する物質の応答の違いがあるために生じる。

左右円偏光に対する物質の応答の違いはマクロには誘電テンソルまたは導電率テンソルの非対角成分から生じる。いま、等方性媒体に磁界が加わったときの誘電率テンソルが次式で与えられたとする。

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ \epsilon_r = -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{array} \quad (4.1.41)$$

問題を複雑にしないために、 z 方向に進む波 $E = E_0 e^{-i\omega(t - Nz/c)}$ を考える。すると、マクスウェルの方程式の永年方程式は、

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{xx} - N^2 & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} - N^2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{array} = 0 \quad (4.1.42)$$

となって、 N は次の 2 つの固有値を持つ。

$$N_{+2} = \epsilon_{xx} + i\epsilon_{xy} \quad (4.1.43)$$

$$N_{-2} = \epsilon_{xx} - i\epsilon_{xy}$$

x 方向の単位ベクトルを i 、 y 方向の単位ベクトルを j とすると、対応する固有関数として、 N_{+2} には $E_0(i+i_j)$ の形のものが、 N_{-2} には、 $E_0(i-i_j)$ の形のものが得られる。これらの状態では、電界の x 成分と y 成分の位相が 90° ずれているから円偏光で、それぞれ、右円偏光と左円偏光の電界ベクトルに対応する。もし、 ϵ_{xy} がなければ、 $N_{+2} = N_{-2} = \epsilon_{xx}$ となって、右円偏光と左円偏光に対する応答の違いはなくなる。いいかえれば、円偏光はもはや固有状態ではなくなる。以上から、誘電テンソルの非対角成分が光学活性に重要な働きをすることが明らかであろう。

長さ l の媒体を透過した光の旋光角 θ と楕円率角 η は、(4.1.39) 式、(4.1.40) 式で表されることを先に述べたが、 θ を実数部、 η を虚数部にもつ複素旋光角 Θ を導入すると、 Θ は誘電率テンソルの対角、非対角成分を用いて次式で表すことができる。

$$\Theta = \theta + i\eta = -(\omega l / 2c) (\Delta n + i\Delta\kappa) \doteq -i(\omega l / 2c) \epsilon_{xy} / \epsilon_{xx1/2} \quad (4.1.44)$$

4. 1. 5 誘電率と導電率

4. 1. 1 で光学定数は誘電率の実数部と虚数部を使って表すことができることを述べた。誘電率

は、物質の光による分極を中心に光学現象を見る場合に便利であるが、光の吸収を中心に光学現象を見る場合には導電率を使った方が便利である。比誘電率 ϵ_r と光学導電率 σ [慣習的に単位としては cgs の s-1 を用いる] のあいだには

$$\epsilon_r = 1 + 4\pi i \sigma / \omega \quad (4.1.45)$$

の式が成立する。(問題 4.12 参照) すなわち、導電率の実数部は誘電率の虚数部に対応し、導電率の虚数部は誘電率の実数部に対応する。この式は、テンソルで表した場合の対角成分に対しても成立する。すなわち

$$\epsilon_{xx} = 1 + 4\pi i \sigma_{xx} / \omega \quad (4.1.46)$$

一方光学活性を与える誘電率テンソルの非対角成分 ϵ_{xy} と導電率テンソルの非対角成分 σ_{xy} の間には

$$\epsilon_{xy} = 4\pi i \sigma_{xy} / \omega \quad (4.1.47)$$

の関係が成り立つ。

4. 2 光学現象の微視的機構

電磁気学によれば、電束密度 D と電界 E の間には

$$D = \epsilon E = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P \quad (4.2.1)$$

という関係がある。 P は電気分極である。分極は、もともと打ち消しあっていた正の電荷 $+q$ と負の電荷 $-q$ が、電界によって u だけ相対的にずれることによってできる双極子モーメント qu の総和 Nqu で表される。 P が E の 1 次に比例するとし電気感受率を χ とすると、

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (4.2.2)$$

となり、

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (4.2.3)$$

と表される。荷電粒子として、イオンを考えた場合をイオン分極といい、電子を考えたとき電子分極という。従って、誘電率は分極の生じやすさをあらわす尺度であるといえる。この節では分極のマイクロな起源を考える。

4. 2. 1 イオン分極と赤外吸収

A. イオン分極と誘電率

イオン分極は、正負のイオンが相対的に変位することによって起きる。相対変位を u とすると、古典的な運動方程式

$$M d^2 u / dt^2 + M \omega_0^2 u = qE \quad (4.2.4)$$

が成立する。ここでは減衰の項を考えないでおく。 M はイオン対の換算質量、 q はイオン対の有効電荷、 ω_0 は横光学モードの格子振動の周波数である。イオン対の数を N_i とすると分極 P_i は $P_i = N_i q u$ で与えられるので(4.2.4)式を P_i に関する式に書き直すと、

$$d^2 P_i / dt^2 + \omega_0^2 P_i = (N_i q^2 / M) E \quad (4.2.5)$$

ここで、 $e^{-i\omega t + iKx}$ の形の解を仮定すると

$$(-\omega^2 + \omega_0^2) P_i - (N_i q^2 / M) E = 0 \quad (4.2.6)$$

従って、イオン分極による誘電率は

$$\epsilon_r = 1 + P_i / \epsilon_0 E = 1 - (N_i q^2 / M \epsilon_0) / (\omega^2 - \omega_0^2) \quad (4.2.7)$$

で与えられる。減衰については、上式の ω を $\omega+i/\tau$ と置くことによって考慮することができる。

B. ポラリトン

イオン分極は光学モードの格子振動（フォノン）の横波によって生じるが、 K が光の波数と同程度の小さな値をとるところでは、光の場と分極波が結合してポラリトンという状態を作る。この状態は光と分極がエネルギーのキャッチボールをしている状態であると解釈される。

光の場は、マクスウェルの方程式で与えられるので、

$$\text{rot} H = \square D / \square t = -i\omega(\epsilon_0 E + P)$$

$$\text{rot} E = -\square B / \square t = i\omega\mu_0 H$$

となり、 H を消去すると

$$-\omega^2 P + (c^2 K^2 - \omega^2) \epsilon_0 E = 0 \quad (4.2.8)$$

(4.2.6)と(4.2.8)を連立させて、0でない解を得るためには、永年方程式

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \omega_{02}^2 & Ni q_2 / M \\ \omega^2 & (\omega^2 - c^2 K^2) \epsilon_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.2.9)$$

が成立しなければならない。これより、

$$\omega^4 - (\omega_{02}^2 + Ni q_2 / M \epsilon_0 - c^2 K^2) \epsilon_0 \omega^2 + \omega_{02}^2 c^2 K^2 \epsilon_0 = 0 \quad (4.2.10)$$

が得られる。これが、ポラリトンの分散を与える式である。 ω は図4.2.1に示すように2つの解をもつ。 $K \rightarrow 0$ に対して $\omega \rightarrow 0$ であるような解をポラリトンの下の枝、 $\omega \rightarrow (\omega_{02}^2 + Ni q_2 / M \epsilon_0)^{1/2}$ なる解をポラリトンの上の枝という。光と分極の結合の結果、エネルギーギャップが生じることがわかる。このエネルギー範囲の光は結晶中に入れず、強い反射を起こす。この反射を Reststrahlen 反射という。

4. 2. 2 電子分極の古典電子論

電子分極には、自由電子の電界による強制振動によるものと、束縛電子の正イオンとの相対運動によるものがある。これを古典的に扱ったのがドルーデ・ローレンツの式である。電子分極 P は電子数と電子の変位に比例するので、電界 E のもとでの電子の変位 u についての運動方程式を解くことによって電子分極を計算できる。

A. 自由電子の運動

電子の位置を u 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とすると、自由電子に対する運動方程式は、

$$m^* d^2 u / dt^2 + (m^* / \tau) du / dt = qE \quad (4.2.11)$$

で与えられる。ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、自由電子による分極 $P = -Nequ$ の式に代入し、 $D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$\epsilon_r = 1 - Neq^2 / m^* \epsilon_0 \omega^2 (1 + i/\omega\tau) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 (1 + i/\omega\tau) \quad (4.2.12)$$

を得る。ここに、 $\omega_p = \sqrt{Neq^2 / m^* \epsilon_0}$ は自由電子のプラズマ角周波数である。(問題4.13参照)

実数部、虚数部にわけて書くと、

$$\epsilon_r' = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2) \quad (4.2.13)$$

$$\epsilon_r'' = \omega_{p2} / \omega \tau (\omega_2 + 1/\tau_2)$$

となる。この式をドルーデの式という。自由電子による比誘電率のスペクトルを図 4.2.2 に示す。図のように、 $\omega \rightarrow 0$ では比誘電率の実数部は $-\infty$ に向かって発散し、虚数部は $+\infty$ に向かっていく。誘電率の実数部は $\omega = (\omega_{p2} + 1/\tau_2)^{1/2}$ において 0 を横切る。負の誘電率をもつと、光は中に入り込めず、強い反射が起きる。

実際の場合、(4.2.12)の第1項は1ではなく、他の原因による誘電関数の実数部の重なりによる大きな $\epsilon(\infty)$ をもつ。この場合に $\epsilon_r' = 0$ となる ω を ω_p' とすると、

$$\omega_p' = (\omega_{p2} / \epsilon(\infty) + 1/\tau_2)^{1/2} \quad (4.2.14)$$

で表される。これを遮蔽されたプラズマ周波数と呼ぶ。 $\hbar\omega_p'$ は、Pt では約 6eV、Ag では約 4eV である。これらの金属の高い反射率は、伝導電子の集団運動による効果として説明される。この運動のエネルギーは量子化されており、プラズモンという素励起として扱われる。

価電子帯の電子も自由電子としての集団運動を行う。関与する電子の数が多いので価電子プラズモンの周波数は極紫外領域に現れる。ELS (電子損失分光) の実験をすると、価電子プラズモン周波数の付近に損失のピークが現れる。また、電子の集団運動は表面や界面に敏感で、表面プラズモンがバルクのプラズモンとは別に観測される。

高い密度のキャリアを有する半導体においては、波長が長くなるに従って波長の2乗で増加するような吸収が見られる。これを自由電子吸収と呼んでいる。この効果は基本的には(4.2.13)の第2式から生じる。吸収係数の式 $\alpha = 2\kappa\omega / c = (\epsilon'' / n) (\omega / c)$ に代入して、

$$\alpha = \omega_{p2} \tau / nc ((\omega\tau)_2 + 1) \quad (4.2.15)$$

を得る。ここに、 n は屈折率である。 $\omega\tau \gg 1$ のとき α は ω_2 に逆比例する。一般に散乱は周波数分散をもつので τ が周波数依存性をもつため ω^{-2} 則からずれる。音響フォノン散乱では α は $\omega^{-1.5}$ に、光学フォノン散乱の場合は $\omega^{-2.5}$ に、イオン化不純物散乱では $\omega^{-3.5}$ に比例する。

B. 束縛電子

束縛電子の古典的なモデルとしてバネによって原子核に束縛されている電子を考える。運動方程式は、電子の位置を u 、有効質量を m^* 、緩和時間 τ とすると、

$$m^* d^2u / dt^2 + (m^* / \tau) du / dt + m^* \omega_0^2 u = qE \quad (4.2.16)$$

で与えられる。ここに、左辺第3項は、バネの復元力のポテンシャルである。 ω_0 は電界が加わらなかったときのバネの固有振動数を表している。この式を解いて束縛電子による電気分極 P を求め、比誘電率を求めると、

$$\epsilon_r = 1 - \omega_{b2} / (\omega_2 + i\omega / \tau - \omega_0^2) \quad (4.2.17)$$

ここに $\omega_{b2} = N_b q^2 / m^* \epsilon_0$ である。この式の実数部と虚数部は、それぞれ

$$\epsilon_r' = 1 - \omega_{b2} (\omega_2 - \omega_0^2) / \{ (\omega_2 - \omega_0^2)_2 + (\omega / \tau)_2 \} \quad (4.2.18)$$

$$\epsilon_r'' = \omega_{b2} (\omega / \tau) / \{ (\omega_2 - \omega_0^2)_2 + (\omega / \tau)_2 \}$$

となる。これはいわゆるローレンツの分散式である。これを図示したのが、図 4.2.3 である。 ϵ_r' は分

散型のスペクトル、 ϵ'' は山型のスペクトルとなっている。

4. 2. 3 光学現象の量子論

これまで、電磁波による物質の電子分極を古典的な粒子の運動方程式によって記述してきた。しかし、実際の電子は古典粒子ではなく量子力学に従う確率分布によって記述されなければならない。この節では、量子力学による電子分極の取り扱いについて述べる。

A. 誘電率の量子論

可視光領域の周波数に対する誘電率は、光の電界による摂動を受けて電子雲の分布が変化し分極が起きる過程を表している。ここでは、量子力学に基づいて分極の期待値の計算から誘電率を導いておく。以下では、1.17(B)に述べた「時間を含む摂動論」の手続きに従う。導出の流れは、まず、電界による摂動を受けたことにより生じた新たな固有状態の波動関数を、電界が加わらなかったときの無摂動系の波動関数で展開する。こうして求めた新たな固有関数を用いて、分極 P の期待値を求めるのである。

無摂動系のハミルトニアンを H_0 とし、 n 番目の固有関数を $|n\rangle$ 、固有値を ϵ_n とすると、

$$H_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle \quad (4.2.19)$$

が成り立つ。これに対し電気双極子 $P=qx$ が電界からうける摂動のハミルトニアンは

$$H = -P \cdot E(t) = -qx \cdot E(t) \quad (4.2.20)$$

ここに $E(t) = E_x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$ とする。

摂動を受けたときの波動関数 $|n'\rangle$ は

$$|n'\rangle = |0\rangle e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} + \sum_j c_j(t) |j\rangle e^{-i\epsilon_j t/\hbar} \quad (4.2.21)$$

これをシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \partial / \partial t |n'\rangle = [H_0 + H] |n'\rangle \quad (4.2.22)$$

に代入し、左から $\langle j|$ をかけ、(4.2.19)式を使うと

$$i\hbar \partial c_j / \partial t = \langle j| H |0\rangle e^{i(\epsilon_j - \epsilon_0)t/\hbar} \\ = -q \langle j|x|0\rangle E \{ e^{i(\epsilon_j - \epsilon_0 + \hbar\omega)t/\hbar} + e^{i(\epsilon_j - \epsilon_0 - \hbar\omega)t/\hbar} \}$$

これを 0 から t まで積分することによって展開係数 $c_j(t)$ が

$$c_j(t) = -q x_{j0} E \{ (1 - e^{i(\epsilon_j - \epsilon_0 + \hbar\omega)t/\hbar}) / (\epsilon_j - \epsilon_0 + \hbar\omega) \\ + (1 - e^{i(\epsilon_j - \epsilon_0 - \hbar\omega)t/\hbar}) / (\epsilon_j - \epsilon_0 - \hbar\omega) \} \quad (4.2.23)$$

のように決定された。ここに、 $-q x_{j0} = -q \langle 0|x|j\rangle = |0\rangle$ と $|j\rangle$ の間の電気双極子遷移の行列である。これを用いて、状態 $|n'\rangle$ における分極 P の期待値を求めると

$$\langle P \rangle = \langle n' | P | n' \rangle \\ = \sum (q x_{j0} c_j^*(t) e^{i\omega_j t} + q x_{0j} c_j(t) e^{-i\omega_j t}) \\ = [\sum (q x_{j0} |j\rangle \langle 0| / \hbar) \{ 1 / (\omega_{j0} - \omega) + 1 / (\omega_{j0} + \omega) \}] E \quad (4.2.24)$$

のように表される。ここに $\omega_{j0} = (\epsilon_j - \epsilon_0) / \hbar$ である。

従って、誘電率の実数部は

$$\epsilon' = 1 + \langle P \rangle / \epsilon_0 E \\ = 1 + \sum (e_2 |x_{0j}|^2 / \hbar) 2\omega_{j0} / (\omega_{j0}^2 - \omega^2) \quad (4.2.25)$$

となり、前節の(4.2.16)式に示したローレンツ型の分散となっていることが導かれた。この式を古典的な式と対応させるために、

$$f_{j0} = (2m/\hbar^2) \hbar \omega_{j0} |x_{0j}|^2 \quad (4.2.26)$$

で定義される振動子強度 f_{j0} を導入すると、 ϵ_r は簡単になって

$$\begin{aligned} \epsilon_r' &= 1 + (N e_0^2 / m \epsilon_0) \Sigma f_{j0} / (\omega_{j0}^2 - \omega^2) \\ &= 1 + \omega_{b2} \Sigma f_{j0} / (\omega_{j0}^2 - \omega^2) \end{aligned} \quad (4.2.27)$$

となる。ここに、 $\omega_{b2} = N e_0^2 / m \epsilon_0$ である。ここで、4.1.3 で述べたクラマースクローニヒの関係をつかうと、虚数部は

$$\epsilon_r'' = \omega_{b2} \Sigma f_{j0} (\pi/2\omega) \{ \delta(\omega - \omega_{j0}) + \delta(\omega + \omega_{j0}) \} \quad (4.2.28)$$

となる。吸収係数に書き直すと

$$\alpha(\omega) = 2\omega \kappa / c = \omega \epsilon_r'' / nc = (\pi \omega_{b2} / 2nc) \Sigma f_{j0} \{ \delta(\omega - \omega_{j0}) + \delta(\omega + \omega_{j0}) \} \quad (4.2.29)$$

B. 光学遷移の選択則

光吸収の強さは、(4.2.29)式で表されるように振動子強度 f_{j0} で決められる。基底状態 $|0\rangle$ と励起状態 $|j\rangle$ の間の電気双極子遷移の振動子強度は遷移確率 $\langle 0 | q_x | j \rangle$ の絶対値の2乗に比例する。電気双極子の演算子 q_x は、空間の反転操作 ($x \rightarrow -x$) に対し符号を変える、すなわち、パリティ (偶奇性) は奇である。従って、もし、状態 $|0\rangle$ と状態 $|j\rangle$ が同じパリティをもつならば、

$$\langle 0 | q_x | j \rangle = \int \psi_0^* q_x \psi_j d\tau$$

の右辺の被積分関数は奇関数となり、積分は0となる。このような場合を電気双極子禁止遷移という。逆に、もし、状態 $|0\rangle$ と状態 $|j\rangle$ のパリティが異なれば、被積分関数は偶関数となるので、積分は有限の値を持つ。このような場合を電気双極子許容遷移という。例えば、原子内の d 軌道 (偶パリティ) から p 軌道 (奇パリティ) への遷移は許容遷移であるが、d 軌道から d 軌道への遷移は禁止遷移である。結晶中では対称性のために、点群または空間群の既約表現で表され、遷移の許容・禁止は群論の手続きに従って判定される。

電子状態がバンドを作って連続的に分布する場合には、(4.2.27)式の Σ を積分に置き換えて、

$$\alpha(\omega) = (\pi \omega_{b2} / 2nc) \int d_3k f_{vc}(\omega) \delta(\omega - \omega_{cv}) \quad (4.2.30)$$

ここに、 f_{vc} は価電子帯から伝導帯への遷移の振動子強度、 $\hbar \omega_{cv}$ は伝導帯と価電子帯の間のエネルギー差である。

いま、振動子強度が ω の緩やかな関数であるとして $f_{vc}(\omega)$ を平均値 F_{vc} で置き換えると、

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= (\pi \omega_{b2} / 2nc) F_{vc} \int d_3k \delta(\omega - \omega_{cv}) \\ &= (\pi \omega_{b2} / 2nc) F_{vc} J_{vc}(\omega) \end{aligned} \quad (4.2.31)$$

上式中において $J_{vc}(\omega)$ は価電子帯 $|v\rangle$ と伝導帯 $|c\rangle$ の間の結合状態密度を与える。

C. 光学遷移の物理的意味

光学遷移は、光の電界の摂動を受けて基底状態の波動関数に励起状態の波動関数が混じってくる様子を表している。混じりの程度を表す係数は、両状態間の電気双極子遷移の確率に比例し、 $\omega^2 - \omega_0^2$ の逆数に比例する (ω_0 は基底状態と励起状態のエネルギー差)。 $\omega = \omega_0$ のとき共鳴が起きる。このときは δ 関数的な発散が起きるが、現実には摩擦項の存在のためピークとなる。このとき実際の過程として

遷移が起き、エネルギーが消費される。これに対して $\omega < \omega_0$ のとき、基底状態には仮想過程として部分的に励起状態が混じる。このプロセスはエネルギーの消費を伴わないが、波動関数の形状が変わることによって電気分極を生じる。これが誘電率の実数部、したがって光の屈折の原因となる。

D. 誘電率とバンドギャップ

電子分極による誘電率は、バンド構造とも関連を持っている。電子分極は電界の摂動を受けて電子の分布に生じた変化を与えるが、上に述べたように基底状態の電子分布に励起状態の電子分布が混じってくる様子を表していると解釈することができる。さきに述べたように電子分極による比誘電率 ϵ_{re} は

$$\epsilon_{re} = 1 + (Ne_2/m\epsilon_0) \sum f_n / (\omega_m - \omega) \quad (4.2.32)$$

のようにローレンツ型の分散式で与えられる。 N は光学遷移に関与しているセンターの濃度 [m^{-3}]、 e は電子の電荷 [C]、 m は電子の質量 [kg]、 f_n は基底状態から n 番目の励起状態への電気双極子遷移の振動子強度（遷移確率に比例）、 ω_n は n 番目の励起状態への遷移エネルギーに対応する角周波数、 ω は電界の角周波数である。

この考えに基づいて、直流 ($\omega=0$) における電子分極による比誘電率 $\epsilon_{re}(0)$ を見積ってみよう。励起状態としては、基礎吸収端（エネルギーギャップ）に対応する遷移のみを考える。この吸収の振動子強度 f を 1 とし、 $\omega_1 = Eg/\hbar$ とすると、 $\epsilon_{re}(0)$ は

$$\epsilon_{re}(0) = 1 + Ne_2 \hbar^2 / (m\epsilon_0 Eg^2) = 1 + (\hbar\omega_p)^2 / Eg^2 \quad (4.2.33)$$

となる。ここに ω_p は価電子のプラズマ共鳴の角周波数である。この式はエネルギーギャップの小さな物質ほど大きな誘電率を持つことを示している。

4. 2. 4 非線形光学効果

いままで述べてきた光学現象のほとんどは、出力が入力に対して線形応答をすることが前提であった。つまり重ね合わせの法則が成り立つような場合である。これに対して、出力が入力に対する 1 次の関係で表せない場合が存在する。これを非線形光学効果と呼んでいる。現象論的には、電気感受率 χ が入射光の強度の関数として表される場合である。この帰結として、入射光の周波数の整数倍の周波数や、異なる 2 つの周波数の光の混合による和周波数、差周波数の出力などが生じる。この効果の応用例としては、SHG（第 2 調波発生）、パラメトリック増幅などがあり、いずれも赤外線を可視光線に変換する手段として用いられている。

A. 非線形分極と非線形光学効果

分極が E のべき級数で展開できるとする。簡単のためにスカラー形式で書くと

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (4.2.34)$$

E として $E_0 \sin \omega t$ の単色光を考えると、

$$P = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 / 2 + \epsilon_0 (\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} E_0^2) E_0 \sin \omega t - \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_0 / 2) \cos 2\omega t - \epsilon_0 \chi^{(3)} (E_0^3 / 4) \sin 3\omega t + \dots \quad (4.2.35)$$

第 1 項は物質中に誘起された直流電圧で、光学的整流効果または逆ポッケルス効果という。第 2 項は ω の成分に対する応答であるが $\chi^{(1)}$ だけでなく $\chi^{(3)} E_0^2$ の寄与もあることに注意しなければならない。屈

折率が光強度 E_{02} に依存するので光学的カー効果という。第3項はSHG（第2調波生成）、第4項はTHG（第3調波生成）である。

B. SHGと位相整合

SHG（第2調波発生）は、非線形光学材料に周波数 ω の光を入射したとき、(4.2.35)式の第3項によって、 2ω の周波数の光が出射する効果である。SHGの性能指数 $F_{2\omega}$ は、 2ω 成分の振幅の二乗 $|P(2\omega)|_2/n(2\omega)$ 、入射 ω 成分の強度 $I(\omega)=n(\omega)|E(\omega)|_2$ の二乗で割ったもので、

$$F_{2\omega}=\{|P(2\omega)|_2/n(2\omega)\}/I(\omega)_2 \quad (4.2.36)$$

ここで、 $P(2\omega)\propto\chi^{(2)}|E(\omega)|_2$ を考慮すれば、 $F_{2\omega}\sim|\chi^{(2)}|_2/n_3$ となる。

SHGの出力は、結晶中のすべての位置で生成した第2調波の電界の和となる。結晶において、 $E=E_0\sin(kx-\omega t)$ の光波を入射したとき、位置 x における厚さ dx の小領域から出力されるSHGの振幅は

$$E_{2\omega}(x,t)=\cos\{2kx-2\omega(t-(l-x)/v_{2\omega})\}=\cos\{(2k-k_{2\omega})x-2\omega t-lk_{2\omega}\} \quad (4.2.37)$$

で与えられる。 $v_{2\omega}$ は角周波数 2ω の光波の速度で $v_{2\omega}=2\omega/k_{2\omega}$ と表されることを用いた。

端面 $x=l$ において、第2調波の合成出力は

$$\begin{aligned} E_{2\omega}(t) &= \int E_{2\omega}(x,t) dx = \{1/(2k-k_{2\omega})\} \{\sin(2(k-k_{2\omega})l-2\omega t) + \sin(2\omega t+lk_{2\omega})\} \\ &= \{1/(2k-k_{2\omega})\} \sin((2k-k_{2\omega})l/2) \cos((2k+k_{2\omega})l/2-2\omega t) \end{aligned} \quad (4.2.38)$$

となる。ここで、 $k=\omega n_0/c$ 、 $k_{2\omega}=2\omega n_{2\omega}/c$ を使うと、 2ω 成分の光強度は

$$I_{2\omega}\propto c^2 \sin^2\{\ell\omega(n_0-n_{2\omega})/c\}/\omega^2(n_0-n_{2\omega})^2 \quad (4.2.39)$$

と書くことができ、 $n_0\neq n_{2\omega}$ ならば、厚さ ℓ の関数として振動しながら減少することがわかる。この振動構造を発見者の名にちなんでメーカーの干渉縞という。

一方、 $n_0=n_{2\omega}$ ならば、位相整合の条件が成立する。このとき(4.2.38)において $2k-k_{2\omega}\rightarrow 0$ として

$$\sin((2k-k_{2\omega})l/2)/(2k-k_{2\omega})\rightarrow l/2$$

となり、 $E_{2\omega}$ は l とともに増大する。これより、 $I_{2\omega}$ は試料の長さ l の2乗に比例して増大する。従って、大きなSHGを得るには位相整合条件 $n_0=n_{2\omega}$ が満たされなければならないことがわかる。通常屈折率には分散があるので、位相整合条件 $n_0=n_{2\omega}$ を満たすことは難しい。しかし、異方性の結晶では、常光線の屈折率 n_o と異常光線の屈折率 n_e をもつので、 $n_o(\omega)=n_e(2\omega)$ となる方位を見出すことができるため、結晶を回転させるだけで容易に位相整合条件を探ることができる。

C. 非線形光学効果の微視的機構

ここでは、非線形光学効果の古典力学的描像を示しておく。

荷電粒子の運動を記述する古典的運動方程式(4.2.11)は、力が変位に対し線形の関係をもっていたが、もし非調和振動の結合力 $F=maux$ が働くとすれば、運動方程式は

$$d^2u/dt^2+\Gamma du/dt+\omega_0^2u+au^2=qE/m \quad (4.2.40)$$

で与えられる。これは、非線形方程式なので、解析的に解くことができないが、非調和振動項は小さいとして摂動法で扱う。

$$u=u_{(1)}+u_{(2)}+u_{(3)}+\dots \quad (4.2.41)$$

1次の近似では、非調和項を無視して

$$d_2 u / d t_2 + \Gamma d u / d t + \omega_0 u = q E / m \quad (4.2.42)$$

となるが、 $E = (E_0 e^{-i\omega t} + c. c.) / 2$ とすると、

$$u_{(1)} = \{ q E_0 e^{-i\omega t} / m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma) + c. c. \} / 2$$

となり、荷電粒子の密度 N として 1 次の分極 $P_{(1)}$ は

$$P_{(1)} = N q u_{(1)} = (\epsilon_0 \chi_{(1)}(\omega) E_0 e^{-i\omega t} + c. c.) / 2 \quad (4.2.43)$$

で与えられる。ここに 1 次の感受率 $\chi_{(1)}(\omega)$ は、

$$\chi_{(1)}(\omega) = N q^2 / \epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma) \quad (4.2.44)$$

である。これは (4.2.13) 式において、 $\epsilon_r = 1 - \chi$ として得られるものと同じである。

この結果を (4.2.41) 式に代入する。このとき、

$$a u_{(1)2} = a q^2 \{ E_0 e^{-i\omega t} / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma) + c. c. \} / 4 m$$

の 2 ω 成分は $E_0^2 e^{-i2\omega t} / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma)^2$ であることに注意すると

$$P_{(2)} = N q u_{(2)}$$

$$= -N q^3 a E_0^2 e^{-i2\omega t} / (\omega_0^2 - 4\omega^2 + 4i\omega\Gamma) (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma)^2 + c. c. \quad (4.2.45)$$

として 2 次の非線形分極が導かれた。

4.3 固体の光吸収、光反射

原子が寄り集まって固体を作ると電子状態はバンドをつくる。これは、絶縁体、半導体、金属のいずれにも当てはまり、固体を形成する凝集力と固体の持つさまざまな物性はだまかにはバンド電子系によって決まっているといっても差し支えない。従って、固体の中での光吸収は主としてバンド間遷移が支配している。この節では、主として半導体のバンド間遷移、バンドと不純物準位の間遷移について述べる。また、遷移金属イオンを含む絶縁体に特有な 3d 電子系の配位子場遷移など局在電子系の関係する遷移について述べる。また、アモルファス物質など構造の乱れのある系における光吸収についても述べる。さらに、量子井戸など人工的な低次元構造に特有の光吸収について述べる。

4.3.1 バンド電子系の光学遷移

A. バンド構造と光学遷移の選択則

2.1.2 に半導体のバンド構造のことを述べた。Si のエネルギーバンドの波数 k に対する分散関係の詳細を図 4.3.1 に示す。図中横軸のところには Γ, X, L などと記されているが、これは逆格子空間におけるブリルアン域の境界面上の対称点の名称である*。電子を波長の逆数の次元をもつ波数（空間周波数） k で指定するので、電子の舞台となる結晶も逆格子空間で表しておかねばならないのである。実空間で Si の格子は面心立方格子であるが、逆格子は体心立方格子となる。原点と、逆格子点 (hkl) を結ぶ逆格子ベクトル G は、実空間の (hkl) 面に垂直で、 $2\pi/|G|$ が実空間の (hkl) 面の面間隔に対応する。Si のブリルアン域は図 4.3.2 に示すように八面体の角を落とした 14 面体である。

*脚注 Γ 点は逆格子空間の原点 (000) である。X 点は逆格子点 (100) ($2\pi/a$) と原点を結ぶ直線の中点である。X 点は、 $\langle 100 \rangle$ と等価な 6 方向の k ベクトルを代表する。一方、L は $(1, 1, 1)$ ($\sqrt{3}\pi/2a$) を含む等価な 8 つの k ベクトルを代表する。 Δ は k の向きが $\langle 100 \rangle$ 方向で、長さが 0 と π/a の間の値をとることを示す。 Λ は $\langle 111 \rangle$ 方向で、長さが $\sqrt{3}\pi/2a$ より小さい k ベクトルを表す。

4. 2においてバンド間遷移による吸収スペクトルは

$$\alpha(\omega) = (\pi\omega b_2 / 2nc) \int d_3k f_{vc}(\omega) \delta(\omega - \omega_{cv}) \quad (4.3.1)$$

で表されることを述べた。ここに f_{vc} は価電子帯と伝導帯の間の光学遷移の振動子強度であり遷移確率の2乗に比例する。

$$f_{vc} = (2m/\hbar^2) \hbar\omega_{vc} |x_{vc}|_2 = (2m/\hbar^2) \hbar\omega_{vc} \langle v | qx | c \rangle |_2 \quad (4.3.2)$$

遷移の選択則の判定は、以下に述べる群論の手續きによって行うことができる。

B. 反射スペクトルとバンホーブ特異点

研磨した Si 単結晶の反射スペクトルを測定すると、図 4.3.3 に示すように E_1 とか E_2 とかラベルをつけた反射のピークがあることがわかる。このような構造が現れるのは、このエネルギー位置でバンド間光学遷移の強度が大きくなっているからである。これは振動子強度が高くなっていることによるのではなく、この遷移に関与する状態の数が多くなっているためである。前節で述べたようにバンド間遷移の吸収係数は、振動子強度が周波数の緩やかな関数であれば、

$$\alpha(\mathcal{J}) \propto J_{vc} \cdot F_{vc} \quad (4.3.3)$$

で与えられる。すなわち、価電子帯と伝導帯の結合状態密度 J_{vc} に比例する。一方、 J_{vc} は

$$J_{vc} = \iint dS dk = \iint dS d\mathcal{E} \cdot 1/\nabla_k(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v) \quad (4.3.4)$$

と表される。 dS は $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \mathcal{E}$ の等エネルギー面 (k 空間) についての積分であり、 dk はこの等エネルギー面に垂直な方向についての積分である。第3式に示されるように J_{vc} は $\nabla_k(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)$ の逆数を k 空間で積分したものであるため、 $\nabla_k(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v) = 0$ のとき大きな値を持つ。

この条件は、 $\nabla_k \mathcal{E}_c = \nabla_k \mathcal{E}_v$ 、すなわち、 k 空間表示でエネルギーの分散が平行のとき、あるいは、伝導帯、価電子帯ともに k 空間での極点であるとき成立する。すなわち、 $\nabla_k \mathcal{E}_c = \nabla_k \mathcal{E}_v = 0$ である。このような構造は模式的には図 4.3.4 に示すように、 k 空間表示で伝導帯の分散曲線が価電子帯の分散曲線と平行になっているようなとき ($\Gamma - \Delta - X$ および $\Gamma - \Lambda - L$ にそって) に現れる。これをバンホーブ特異点と呼んでいる。

k 空間の特異点 k_0 の付近で $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ をテーラー展開したとき

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \mathcal{E}_0 + a_x(k_x - k_{x0})^2 + a_y(k_y - k_{y0})^2 + a_z(k_z - k_{z0})^2 \quad (4.3.5)$$

と表せるとすると、 a_x, a_y, a_z の符号によって4種類の特異点の型が現れる。たとえば、 $a_x > 0, a_y > 0, a_z > 0$ であれば、 k_0 では極小点となる。 $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ は \mathcal{E}_0 以下の値をもたないから、 $\hbar\omega < \mathcal{E}_0$ では結合状態密度 J は0で、 $\hbar\omega > \mathcal{E}_0$ 付近では $J_{cv} \propto \int d\mathcal{E} \cdot \mathcal{E}^{-1/2} \propto (\hbar\omega)^{1/2}$ となる。一方、3つのうちの1つが負であると、 k_0 においては鞍点となり、 J_{cv} のスペクトルには、変曲点が現れる。これらをまとめたもの表 4.3.1 および図 4.3.5 に示す。

バンド間遷移をもっときちんと論じるには反射スペクトルより誘電関数の虚数部 ϵ_r'' を使った方がよい。これは前節に述べたように、反射スペクトルのクラマースクローニヒ変換や分光エリプソメトリなどによって求められる。

C. 直接遷移と間接遷移

図 4.3.6 には、さまざまな半導体の光学吸収端付近における吸収スペクトル (縦軸は対数表示) を

示す。InSb、GaAsの吸収端の立ち上がりは非常に急峻であるのに対し、SiやGaPではゆるやかに立ち上がる様子が見られる。このような吸収の違いは、バンド間の遷移が前者では直接遷移、後者では間接遷移であることによるといわれている。

可視光の波数 $k=2\pi/\lambda$ は 10^5cm^{-1} 程度であるのに対しブリルアン域の端の k の値 ($=\pi/a$) は 10^8cm^{-1} の程度であるから、光の波数 K はバンド図においては無視することができるほど小さい。従って、光を吸収して遷移が起きるときには、原則として始状態と終状態の波数はほぼ等しい遷移が起きる。このような遷移を直接遷移という。図 4.3.7 の模式図において、垂直に上る ($\Delta k=0$) 遷移がこれである。直接遷移は強い遷移である。両バンドのバンド端付近のエネルギーの k -依存性が k の 2 次式で表されるようなとき、結合状態密度 $J_{cv}(\hbar\omega)$ は $(\hbar\omega-E_g)^{1/2}$ に比例する。その結果吸収係数 α は、

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} / \hbar\omega \quad (\hbar\omega \geq E_g) \quad (4.3.6)$$

の $\hbar\omega$ 依存性を持つことが示される。ここに E_g はエネルギーギャップである。この式が成り立つならば、 $(\alpha\hbar\omega)^2$ を $\hbar\omega$ に対してプロットするとグラフは直線となり、直線が横軸を横切るエネルギーとして E_g が求められる。II-VI族半導体の大部分は直接吸収端を持つ。またIII-V族のうちGaAsは直接吸収端を持つ。

これに対して、図 4.3.7(b)に示すように価電子帯の頂と伝導帯の底の k が異なる場合、遷移に k の変化を伴う ($\Delta k \neq 0$) ので、運動量の保存のために k の差をフォノン (格子振動) の波数によって補う。フォノンの助けを借りて遷移する場合を間接遷移という。間接遷移の場合も、吸収端付近の吸収スペクトルの様子は結合状態密度で決まる。結合状態密度は価電子帯・伝導帯それぞれの状態密度のコンボリューション (畳み込み積分) により計算される。結果だけ示すと、

$$J_{vc}(\hbar\omega) = \int_0^{\hbar\omega - E_g \pm E_p} (-E_i)^{1/2} (\xi_i + \hbar\omega - E_g \pm E_p)^{1/2} dE_i \quad -(\hbar\omega - E_g \pm E_p) \\ \propto (\hbar\omega - E_g \pm E_p)^2 \quad (4.3.7)$$

\pm はフォノンの放出、吸収に対応している。エネルギー E_p をもつフォノンの個数は $N_p = 1/(e^{E_p/kT} - 1)$ であるから、フォノン吸収の確率は N_p に比例、フォノン放出が起きる確率は $N_p + 1$ に比例する。この結果、フォノン吸収を伴う間接遷移の吸収係数は

$$\alpha_{\text{abs}}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g + E_p)^2 / (e^{E_p/kT} - 1) \quad (4.3.8)$$

という形となり E_g より低いエネルギーから吸収が始まる。この吸収は低温では起きない。一方、フォノン放出を伴う間接遷移の吸収係数は

$$\alpha_{\text{emi}}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g - E_p)^2 / (1 - e^{-E_p/kT}) \quad (4.3.9)$$

の形で与えられ、 E_g より高いエネルギーから吸収が立ち上がる。

いずれの場合も $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ を $\hbar\omega$ に対してプロットするとほぼ直線になり、この直線が横軸を横切るエネルギーからおよその E_g を求めることができる。間接遷移は、立ち上がりのゆっくりした弱い吸収である。

<間接遷移を実空間で考える>

間接遷移は k 空間を考えてはじめて説明されるので、慣れないと、いまひとつ実感がわきにくい。

間接遷移を実空間で考えるとどうなるのであろうか。たとえば、Siにおいて、価電子帯の頂は Γ 点にあり、伝導帯の底は Γ - Δ -Xに沿って、X点よりわずかに小さな波数 k_m をもつ位置にある。実空間で考える

と、価電子帯の頂付近の電子の波数 k はほぼ 0、つまり、電子の波長 λ は ∞ である。これはどの原子位置でも電子の（時間的）振動の位相がそろっていることを示している。この波は定在波であって運動量を持たない。

これに対して、伝導帯の底の電子は、ある原子位置と、そこから a 軸方向に a だけ離れた原子位置とで km_a だけ（時間的）振動の位相がずれているような進行波であることを示している。もし $km_a = X$ 点ならば、 $km_a = (\pi/a) \times a = \pi$ 、つまり、ある原子位置と、 a 軸方向に a だけ離れた原子位置とでは 180° 位相のずれた波となる。

このように Si の伝導帯の底の電子の波は、 $\hbar km$ という大きさの運動量をもっている。したがって、運動量をもたない電子が、光のエネルギーを吸って伝導帯の底に励起されるには、 a 軸方向に $\hbar km$ だけの運動量を与えてやらねばならない。さきに述べたように光の運動量は非常に小さいので、光を吸っただけでは、遷移することができない。このような場合運動量の差を格子振動の運動量で補うのである。格子振動においては、イオンの質量は電子のそれよりはるかに大きいのでほんのわずかな振動が起きただけで大きな運動量の変化をもたらすことができる。格子振動の周波数は 10^{14} Hz の程度であるから、原子が原子間距離 (2 \AA) の千分の 1 動くだけで、速度 v は 2000 cm/s にも達する。このときの波数は $k = mv/\hbar = 14 \times 1.7 \times 10^{-24} \times 2000 / 10^{-27} = 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ となって、ほぼブリルアンゾーンの境界の k を与えるのである。つまり、原子位置で位相をそろえて振動していた定在波の価電子は、光のエネルギーを吸うと同時に、格子点の原子によって a 軸方向へ蹴飛ばされることによって運動量を稼いで、 a 軸方向に進行する伝導電子状態へと遷移するのである。

C. 価電子帯の分裂とバンド内遷移

Si の価電子帯の頂の電子の波動関数は p 電子と同じような空間対称性を持ち 3 重縮退 (スピンも含め 6 重縮退) している。GaAs の価電子帯の頂もやはり p 電子の性質を持ち 3 重 (スピンを含め 6 重) に縮退している。これらは、第 1 章 1. 16 に述べたスピン軌道相互作用のために、4 重縮退のバンド Γ_8 と 2 重縮退のバンド Γ_7 に分裂する。前者は $J=3/2$ に対応し、後者は $J=1/2$ に対応する。フェルミ準位が図 4.3.8(a) に示すような位置にきたとすると a 、 b 、 c のような遷移が起きる。これらは、バンド内遷移と呼ばれ図 4.3.8(b) のような赤外吸収を伴う。4. 2. 2 に述べた自由電子の集団運動に基づく赤外吸収もバンド内遷移の一種と解釈することもできる。

D. 励起子吸収

価電子帯の電子がエネルギーギャップ E_g より高い光エネルギーを吸って伝導帯に励起されると、励起された電子および価電子帯に残された正孔は電界を受けてバンド内を自由に移動し、再結合するまでのあいだ電気伝導に寄与する。ところが、励起された電子と残された正孔の間にはクーロン相互作用が働くため、 E_g より低いエネルギーの光を吸収して水素原子のような束縛状態を作る。図 4.3.9 には励起子による吸収スペクトルの例を挙げる。励起子は、電氣的に中性の状態である。このため、電気伝導に寄与しない。

励起子における電子と正孔の運動は、重心のまわりの相対運動と、重心の並進運動とに分解できる。励起子のエネルギー E_n は

$$E_n = E_g - E_x / m_2 + \hbar^2 k^2 / 2M \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4.3.10)$$

と書ける。第2項は重心の周りの相対運動の束縛エネルギー、第3項は重心の並進運動の運動エネルギーを表している。Mは励起子の重心の質量で、電子の有効質量を m_e^* 、正孔の有効質量を m_h^* とすると、 $M = m_e^* + m_h^*$ で与えられる。E_x は励起子の束縛エネルギーで水素原子のエネルギー準位 $E_{n1} = 13.6 \text{ eV}$ を比誘電率 ϵ_r の2乗だけ小さくしたものになっている。すなわちエネルギー準位は

$$E_n = \mu^* e^4 / (8 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) = E_{n1} (1/\epsilon_r^2) \cdot (\mu^*/m_e) \quad (4.3.11)$$

で与えられる。ここに $\mu^* = 1/(1/m_e^* + 1/m_h^*)$ は換算質量である。励起子のボーア半径（励起子の電子-正孔の平均距離）は次式で与えられる。

$$a_B = \epsilon_0 \hbar^2 / \pi q^2 \mu^* = 0.05 \epsilon_r \cdot (m_e / \mu^*) \text{ [nm]} \quad (4.3.12)$$

今述べたような励起子は、ブロッホ波のような広がった波動関数をもつ電子とホールから構成されるので、結晶内を動きまわる。このような励起子をワニア励起子という。

これに対して、分子性結晶では、励起子を構成する電子も正孔も強く原子に束縛されており、励起が結晶中を伝わるのは、電子や正孔の波動関数の広がりによってではなく、双極子相互作用によって励起エネルギーのみが伝達するものと考えられている。このような励起子をフレンケル励起子と呼ぶ。

励起子は、電子とホールの多体の状態なので、本来1電子バンド図の中に書くことができない。しかし、通常はホールの有効質量が電子の有効質量より重いので、図 4.3.10 のように便宜上ホールを価電子帯の頂に置き、励起子の準位を伝導帯の下に示すことが多い。

束縛エネルギーが大きいほど、励起子のボーア半径は小さく局在している。GaAsの励起子の束縛エネルギーは5meVであるが、ZnSeの束縛エネルギーは24meVである。励起子は、そのボーア半径の範囲で結晶格子に乱れがあると観測されない。したがって、GaAsでは、ZnSeに比べ、励起子を観測しにくい。従って励起子は結晶性の評価の基準に用いることができる。

励起子には、自由励起子のほかに、励起子を構成している電子または正孔がイオン化ドナーやイオン化アクセプタに捕らえられた束縛励起子がある。束縛励起子のエネルギーは、自由励起子より、ドナーやアクセプタの束縛エネルギーだけ低い。束縛励起子は、自由励起子に比べ、重心運動の自由度がなくなるため幅の狭い線スペクトルとして観測される。

4. 3. 2 局在電子の関係する光吸収

バンド間遷移は結晶中に広がった電子と正孔が関与する遷移であった。これに対して、結晶を構成するあるいは結晶中に不純物として入った遷移元素における電子状態間、または、遷移元素のすぐ近くに捕らえられた電子の状態の間で起きる光学遷移がある。

A. 配位子場遷移

ルビーはコランダム Al_2O_3 に不純物としてクロム(Cr)を0.1~1%程度含む結晶である。ルビーに限らず宝石の色のほとんどは遷移元素による着色である。ブルーサファイアは $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ 、アクアマリンは $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}$ である。ルビーがピンクに色づいて見えるのは、図 4.3.11 のスペクトルに示すように Al を置き換えた Cr^{3+} による光吸収が黄~緑および紫の波長領域にあるため、一部の光の波長の透過率が相対的に高いためである。濃度が低い場合 Cr イオンは常磁性状態で、 Cr^{3+} の自由イオンと同じように扱うことができる。図 4.3.11 の光吸収は、 Cr^{3+} イオンにおける 3d₃ という電子配置における基底状態と励起状態の多電子状態間の光学遷移に基づく吸収なのである。

一般に、酸化物やイオン結晶に添加された遷移元素の 3d 電子は結合にほとんど寄与しないので、第 3 章 3.6 に述べた自由空間におかれた孤立原子の電子状態とあまり変わらない。孤立原子に束縛された電子状態は、バンド電子の電子状態が 1 電子のエネルギー準位で記述できるのとは異なり、孤立電子のエネルギー準位は多電子の効果 (1.1.9 参照) を考慮してはじめて説明される。ルビーの吸収スペクトルは、孤立 Cr^{3+} イオンのもつ 3 個の 3d 電子が示す多電子スペクトルに起源をもつ。

しかし結晶中におかれた遷移元素イオンの 3d 電子の 1 電子状態は、孤立イオンとは異なって Cr イオンをとりまく陰イオン (例えば、酸化物イオン) (これを配位子という) の存在のために d 電子と酸素の p 電子とが混成し、エネルギーの低い t_{2g} 状態 (3 重縮退) とエネルギーの高い e_g 状態 (2 重縮退) の 2 つに分裂している。図 4.3.12 には t_{2g} 軌道と e_g 軌道の空間的な広がりの様子を示してある。図に示されるように t_{2g} 軌道は遷移元素と配位子をむすぶ直線上に広がりを持たないので酸素イオンの負の電荷とのクーロン相互作用が小さいのに対して、 e_g 軌道は酸素イオンの方向に分布し、酸素の負電荷との重なりが大きいため高いエネルギーを持つのである。このエネルギー差のことを結晶場分裂、あるいは、配位子場分裂という。配位子場の大きさは歴史的な理由により $10Dq$ と書く。

配位子場分裂した t_{2g} 軌道と e_g 軌道に n 個の電子を配置した場合の多電子状態のエネルギー準位は、配位子場パラメータ Dq のほか、原子内クーロン相互作用のパラメータ (ラカーのパラメータ) B 、 C を使って記述できる。このような理論的手続きは、配位子場理論と呼ばれている。

図 4.3.13 には、 Cr^{3+} イオンの多電子エネルギー準位が、配位子場の大きさとともにどのように変化するかを示している。横軸は配位子場の大きさ Dq をラカーのパラメータ B で規格化したもの、また、縦軸は準位のエネルギー E を B で規格化したものである。このような図を田辺・菅野ダイアグラムと呼び、一連の遷移元素イオンについて系統的にまとめられている。 $Dq/B=0$ のとき (左端の状態) が孤立イオンの極限で、結合が大きくなるにつれてエネルギーが変化していく様子が見られる。図の基底状態は群論における点群の既約表現を使って ${}^4A_{2g}$ と表される。この状態は Cr^{3+} イオンの 3 個の電子がスピンをそろえてエネルギーの低い t_{2g} 状態に入った状態である。左肩の数字はスピン多重度 $2S+1$ を表す。 Cr^{3+} イオンの 3 個の電子の全スピン S は $3/2$ であるから、スピンの z 成分 (量子化方向の成分) は $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ の 4 個の状態をとり得る。これがスピン多重度である。軌道状態については 3 重縮退の t_{2g} 軌道に 3 個入っているからもはや軌道縮退はない。 $Dq/B=2.5$ とすると (ルビーなど酸化物における典型的な値) 励起状態は下から順に $2T_{1g}+2E_g, 4T_{2g}, 2T_{2g}, 4T_{1g}$ ・・・となる。これらはいずれも同じ 3 個の 3d 電子からなる多電子状態である。

このようにして、局在電子系ではそのエネルギー状態は、多電子エネルギー準位で表されることがわかったが、多電子状態の基底状態と励起状態の間の光学遷移を配位子場遷移、または、結晶場遷移と呼ぶ。図 4.3.11 のルビーの吸収についてみると、R、U、B、Y と書いた吸収はいずれも 3 個の d 電子の多電子状態の間の光学遷移によるもので、R 線は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}+2E_g$ に、U 帯は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 、B 線は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ 、Y 帯は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ という遷移にそれぞれ指定されている。始状態も終状態も、偶パリティの d_3 状態なので、遷移は余り強くない。R と B の吸収は始状態と終状態のスピンが異なるため特に弱く、また、幅の狭い鋭い吸収線となる。希土類元素の f 電子系は遷移元素の d 電子系より強く原子核に引きつけられているので、配位子の電子との混じりが小さくほとんどの場合孤立イオンと同様の幅の狭い輝線スペクトルを示す。

B. 電荷移動型遷移

つぎに、遷移元素を結晶固有の構成元素として含んでいる物質を考える。ここではイットリウム鉄ガーネット (YIG と略称することが多い) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ をとりあげる。この酸化物は、マイクロ波のサーキュレーター、磁気バブルメモリー素子や光ファイバー通信用の光アイソレーターのファラデー回転素子などの電子デバイス材料として使われる物質で、フェリ磁性体である。

図 4.3.14 には YIG の吸収スペクトルを示す。これには吸収端の低エネルギー側にいくつかの吸収帯が見られる。これらも Fe^{3+} の配位子場吸収によるもので、ガーネット構造特有の四面体配位と八面体配位の 2 つの格子位置にはいった Fe^{3+} が関係している考えられている。また、高エネルギー側には吸収の急な上昇が見られるが、これは配位子 (つまり酸化イオン O_2^-) の p 軌道から Fe イオンの d 軌道への遷移で、電荷移動遷移と呼ばれている強い遷移である。FeO₆ クラスタにおける p 軌道と d 軌道の混成による電子準位を図 4.3.15 に示す。電荷移動遷移は図中に矢印で示されている。この遷移は酸素の p 軌道からできた価電子帯から鉄の d 軌道からなる伝導帯へのバンド間遷移と見ることもできるが、遷移が起きると価電子帯にできた電子の抜け穴 (正孔) と励起された d 電子はクーロン相互作用で結びついて局在しているためやはり多電子の扱いが必要となる。

4. 3. 3 結晶の不完全性による光吸収

A. 吸収端の裾の広がり と 格子の乱れ

半導体の吸収端はかならずしも E_g から立ち上がるものばかりでなく、低エネルギー側に裾を引いたものとなっている。図 4.3.16 にはアーバックテール (Urbach tail) と呼ばれる指数関数型の吸収の裾が温度とともに増加する様子を示している。(吸収係数が対数目盛りであることに注意されたい。) このときの吸収係数 α は、次式で表される。

$$\alpha(\hbar\omega) = e^{-\hbar\omega/E_0} \quad (4.3.13)$$

ここに、 E_0 は $E_0 = akT + U$ で与えられ、裾の広がりを表すパラメータ (特性エネルギー、しばしばアーバックエネルギー Urbach energy と呼ばれる) である。このように吸収端の裾は温度上昇による格子の乱れによる広がりを表す akT の項と、物質特有の格子の乱れによって引き起こされる U の項からなる。従って格子の乱れの大きなアモルファスシリコンでは低温でもアーバックテールが見られている。

B. 格子欠陥による光吸収

図 4.3.17 はエピタキシー用の基板として用いられる半絶縁性砒化ガリウム (semi-insulating GaAs) の吸収スペクトルである。これを見ると基礎吸収端の下に吸収の山が存在することがわかる。これは EL2 と名付けられた欠陥に由来する深い準位による光吸収であることがわかっている。実用面では、吸収係数から欠陥の密度を見積ることが行われている。EL2 欠陥は不純物によるキャリアを補償し、GaAs を半絶縁性にする働きを持つ。EL2 欠陥には、Ga と As の交換による置換欠陥 (アンチサイト) と格子間 As の複合欠陥であるとされている。

C. アモルファス半導体の光学吸収端

アモルファス固体においては、長距離の周期構造が失われているため、バンホーブ特異点のようなバンドの k 空間における分散に起因した性質は消滅する。光学選択則は緩和され、吸収強度はほとん

ど結合状態密度のみによって表される。

アモルファス固体では、周期ポテンシャルに乱れがあり、図 4.3.18 のように伝導帯の底および価電子帯の頂がでこぼこになっている。このとき、乱れがある大きさを越えると、ポテンシャルの谷に捕らえられた電子は強く束縛され、電気伝導に寄与しなくなる。（これをアンダーソン局在という。）局在状態と非局在状態をわけているエネルギーを移動度端という。アモルファス半導体のエネルギーギャップは、伝導帯、価電子帯それぞれの移動度端の間のエネルギー差である。

このような系の吸収端付近の吸収スペクトルは、放物線的な状態密度を仮定して、

$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2 / \hbar\omega \quad (4.3.14)$$

で表されるので、 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 対 $\hbar\omega$ プロットで直線になる。直線が横軸をよぎる位置より E_g が求められる。

4.3.4 低次元電子の光学現象

A. 量子井戸状態のバンドギャップ

半導体の超薄膜作製技術、微細加工技術の進展によって、電子の伝導電子のドブロイ波長（数十 nm）と同程度のサイズをもった構造を人工的に作製することが可能になってきた。このような系では電子は自由電子としての性質を失って、微細構造の幅の方向に閉じこめられる。これを量子サイズ効果と呼んでいる。例えば、図 4.3.19(a) に示すように非常に薄い膜厚 L をもった GaAs を GaAlAs ではさんだサンドイッチ構造を作ると、バンドギャップの大きい GaAlAs にバンドギャップの小さい GaAs が挟まれているために図 4.3.19(b) のようなポテンシャルの井戸ができ、GaAs 中の伝導電子は積層方向（ z 方向）に自由度を失い、 xy 平面内にのみ自由度をもつ 2 次元の電子状態となる。このような井戸型ポテンシャル中の電子状態の取り扱いは第 1 章の 1.1.2 項に記述されている。このような量子閉じこめは z 方向の電子の波長 λ の半分の整数倍が井戸の幅 L に等しいときにおきるので電子の波数 $k = 2\pi/\lambda$ は $k_r = r\pi/L$ で与えられる。対応するエネルギー ε_n は、

$$\varepsilon_n = \hbar^2 r^2 \pi^2 / 2m^* L^2, \quad (r=1, 2, 3, \dots) \quad (4.3.15)$$

というとびとびの値をとる。このため、このヘテロ構造のバンドギャップは、3次元の GaAs よりも E_1 だけ大きくなる。さらにそのエネルギーは L^2 に反比例するので、図 4.3.20 のように GaAs の膜厚を小さくすればするほど大きなバンドギャップが実現する。GaAs の伝導電子の有効質量 m^* は自由電子質量 m の 0.07 倍であることが知られているので、GaAs 厚 $L=10\text{nm}$ のときの伝導帯の上昇は 45meV、5 nm のとき 190meV にも達する。

B. 量子井戸状態の吸収係数

上に述べたような 1 次元の井戸型ポテンシャルに閉じこめられた電子状態を考えよう。この電子は積層方向（ z とする）に垂直な方向（つまり xy 面内）の自由度を持つ。そのエネルギー準位を k 空間で記述すると、2.4.3 節に述べたように、エネルギーは k_x または k_y についての 2 次関数となっている。このような 2 次元電子ガスにおける状態密度 $N(\varepsilon)$ は、各準位についてエネルギーによらず定数となる。すなわち

$$N(\varepsilon) d\varepsilon = (4\pi m_e / \hbar^2) d\varepsilon \quad (4.3.16)$$

で表される。量子数 n のそれぞれにこの状態密度が伴うので、伝導帯の状態密度は図 4.3.24 に示す

ように階段状になる。価電子帯においても同様に井戸型になっているならば、光吸収スペクトルは、

$$\hbar\omega = E_g + \varepsilon(n_e) + \varepsilon(l_m) \quad (n_e = 1, 2, \dots, l_m = 1, 2, \dots) \quad (4.3.17)$$

のエネルギー位置で段差をもつ。

さらに、1次元（量子細線）、0次元（量子ドット）にすると電子の閉じこめはもっと強くなる。例えば、ガラス中に分散した半導体超微粒子においても量子サイズ効果によるバンドギャップの増大が見られている。

C. 2次元励起子

伝導帯中の量子井戸準位にある電子と価電子帯中の量子井戸準位にある正孔の間にクーロン相互作用が働くと2次元励起子ができる。その束縛エネルギーは

$$\varepsilon_n = (q\mu^*/8\hbar^2\varepsilon_0\varepsilon_r^2) (n-1/2)^{-2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (4.3.18)$$

で与えられる。 $n=1$ とすると ε_n は3次元励起子の束縛エネルギーの4倍にもなる。室温の熱エネルギー25meV より大きな束縛エネルギーをもつと室温でも励起子が観測される。

4. 4 ルミネッセンス

物体を光で励起して、励起光より波長の長い光を出す現象をフォトルミネッセンスと呼ぶ。一般に励起を止めた後もしばらく発光を続けるが、この時間が短いものを蛍光と呼び、数分から数時間におよぶものを燐光と呼んでいる。テレビのブラウン管のように電子ビームで励起して光を放出する現象をカソードルミネッセンス、電界をかけて発光する現象をエレクトロルミネッセンスと呼ぶ。これらの発光をまとめてルミネッセンスとよぶ。

物質中の電子が、光吸収、電子ビーム照射、キャリアの注入などによって基底状態から励起状態に励起されたとき、基底状態にはホールが1個残されることになるが、こうしてできた電子とホールの再結合過程において、励起状態と基底状態のエネルギー差を、光エネルギーの形で放出するのが、発光再結合であり、これがルミネッセンスの原理である。一方、熱エネルギー（格子振動のエネルギー）として放出するのが、非発光再結合である。ここに述べた光の放出は、熱的非平衡からの緩和として起きるので自然放出と呼ばれている。光の放出にはこのほか、光の電磁界と物質の相互作用によって励起状態から基底状態へと遷移が起きることによって光を放出する誘導放出がある。

4. 4. 1 ルミネッセンスの機構

ルミネッセンスのメカニズムは図4.4.1にまとめられている。

- ① バンド間遷移
- ② バンド-不純物状態間遷移
- ③ ドナー・アクセプター対間遷移
- ④ 励起子遷移
- ⑤ 欠陥中心における局在準位間遷移
- ⑥ 遷移元素・希土類元素の多電子準位間遷移

などの遷移が考えられる。以下に各遷移について簡単にまとめておく。

A. バンド間遷移による発光

図 4.4.1 の①のように半導体や絶縁体においてバンドギャップを隔てた伝導帯の底の電子と価電子帯の頂のホールとの直接の再結合による発光をバンド間発光と呼ぶ。シリコンやゲルマニウムのような間接遷移を示す半導体ではバンド間遷移の強度が弱いので、極めて純度が高く欠陥の少ない結晶においてのみ発光が観測される。一方、化合物半導体の中で直接遷移を示すものは強いバンド間発光が見られる。半導体レーザーでは、p-n 接合を通じて注入された伝導電子と価電子帯ホールが直接再結合することによる発光を利用している。

バンド間発光のスペクトルは、図 4.4.2 に示すように低エネルギー側に比べ高エネルギー側に長く裾をひいた形状をしている。この傾向は高温になるほど顕著となる。エネルギー $\hbar\omega$ の光が単位堆積単位時間あたり放出される数は、図 4.4.3 に示すエネルギー ε ($\varepsilon > E_c$) の準位に存在する電子の占有状態密度 $n(\varepsilon)$ と、エネルギー $\varepsilon - \hbar\omega$ (ただし $\varepsilon - \hbar\omega < E_v$) の準位における正孔の占有状態密度 $p(\varepsilon - \hbar\omega)$ の積に比例する。n と p とは図 4.4.3 のようにボルツマン分布しているので、発光スペクトル $I(\hbar\omega)$ は結合状態密度関数 $J_c(\hbar\omega)$ と伝導帯の電子分布、価電子帯の正孔分布で表され、

$$I(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \cdot e^{-(\hbar\omega - E_c)/kT} \cdot e^{-(E_v - \hbar\omega)/kT} \\ = (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \cdot e^{-(\hbar\omega - E_g)/kT} \quad (4.4.1)$$

で与えられる。

一般に、低温では励起子発光が観測されるが、 $kT > E_b$ 、すなわち、励起子の束縛エネルギーよりも温度が高くなると励起子が解離してバンド間発光が相対的に強くなる。

B. バンドと不純物状態の間の遷移による発光

図 4.4.1 の②に示すように、伝導帯の電子と、アクセプタに捕らえられているホールとの再結合、たは③に示すようにドナーに捕らえられている電子と価電子帯のホールとの再結合による発光である。この場合再結合はドナーまたはアクセプタの付近で局所的に起きる。低温では後に述べる束縛励起子が観測されるが高温では励起子が解離するので、自由キャリアと不純物準位間の発光が重要になる。自由電子とアクセプタに捕らえられた正孔、の再結合の遷移強度は、(1)と同様に

$$I(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g + \Delta E)^{1/2} \cdot e^{-(\hbar\omega - E_c)/kT} \cdot e^{-(E_v + \Delta E - \hbar\omega)/kT} \\ = (\hbar\omega - E_g + \Delta E)^{1/2} \cdot e^{-(\hbar\omega - E_g + \Delta E)/kT} \quad (4.4.2)$$

で与えられる。ただし、 ΔE は束縛準位のイオン化エネルギーである。

C. ドナー・アクセプター対発光

図 4.4.1 の④に示すようにドナーに捕らえられた電子とアクセプターに捕らえられたホールとの再結合による発光は、発光効率がよく多くの半導体で見られるものである。この発光はふつう D-A 対発光と呼ばれる。D-A 対発光スペクトルの一例を図 4.4.4 に掲げる。

<ドナー・アクセプター対の発光過程>

(i) まず、ドナー・アクセプター間の距離を r とすると、遷移確率 W は両者の波動関数の重なり依存す

るので、

$$W = W_0 e^{-r/R_0} \quad (4.4.3)$$

の形になる。ここに R_0 はドナーのボーア半径である。この式は遠く離れた DA 対間の遷移確率は低いということを表している。遷移確率の逆数は励起状態の緩和時間と考えられるから、この式は、遠いペアほど長い時間かかって緩和することを表している。

(ii) 一方、D-A 対再結合で放出されるエネルギー E は、対を作っていたときに低くなっていた束縛エネルギー分だけが対の解放のために高くなり、

$$\varepsilon = E_g - (E_d + E_a) + q/4\pi\epsilon r \quad (4.4.4)$$

で与えられる。ここに、 E_g はバンドギャップ、 E_d, E_a はそれぞれドナーとアクセプタの結合エネルギー、 q は電荷、 ϵ は誘電率である。再結合が起きると、それ以前にはクーロンエネルギーだけ低くなっていた分があがるため、遷移後のエネルギーから遷移前のエネルギーを引くと $q/4\pi\epsilon r$ だけ加わった形となる。この式は、D-A 対のエネルギーが、ドナーとアクセプタのエネルギー間隔だけではなく、両者の間の距離 r にも依存することを表している。すなわち、近いペアはクーロン相互作用のために高いエネルギーを持つが、遠く離れたペアはエネルギーが低い。

D-A 対発光によるかどうかを確かめるには、発光スペクトルの励起強度依存性と、パルス光励起による励起終了後のスペクトルの時間変化（これを時間分解スペクトル time resolved spectrum と呼ぶ）を測定すればよい。この 2 つは、遷移確率および放出される光エネルギーがドナーとアクセプタの間の距離に依存するとして説明される。

励起強度依存性

励起強度を強くしていくと、D-A 対発光のピークは高エネルギー側にずれる。もし、励起が強くなって励起の確率が再結合の確率よりも高くなると、励起状態はいつも占有されていることになり、これ以上励起強度を上げて発光強度は増えない「飽和状態」となる。遠くの D-A 対は (i) により再結合の確率が小さいため励起強度が低くても飽和してしまうが、近くのパアは再結合確率が高いので励起強度がかなり強くなるまで飽和しない。したがって、弱励起では遠くのパアも近くのパアも同様に光っているが、強励起では遠くのパアは飽和してしまって近くのパアのみが観測されることになる。(ii) によって近くのパアはエネルギーが高いので、励起強度を上げたときの発光ピークの高エネルギー移動が説明される。励起光強度と D-A 対発光エネルギーの関係は、

$$J = D [E_m^3 / (E_b - 2E_m)] e^{-2E_b/E_m} \quad (4.4.5)$$

で与えられる。ここに、 J は励起光強度、 E_m は DA 対のピークエネルギー、 D は線形因子、 $E_b = e^2 / \epsilon R_0$ (R_0 は励起子のボーア半径) である。実験結果をこの曲線にフィットすることにより、ドナーとアクセプタの束縛エネルギーの和を求めることができる。

時間分解スペクトル

一方、時間分解スペクトルを見ると、励起終了後時間が経つとともに発光ピークは低エネルギー側にずれる。(i) によって遠いペアほど長い時間かかって緩和するので、励起後の時間が経つほど遠いペアの発光スペクトルを観測することになり、(ii) から時間分解スペクトルにおける発光ピークの低エネルギー移動

が説明される。

パルス励起後のD A対発光の時間依存性は

$$\ln t = \ln \{1 - (\hbar\omega_t - \hbar\omega_\infty) / E_i + 4E_i / (\hbar\omega_t - \hbar\omega_\infty)\} - \ln W \quad (4.4.6)$$

により記述される。ここに $\hbar\omega_t$ は時間 t 後の発光のピークエネルギー、 $\hbar\omega_\infty$ はバンドギャップからドナーとアクセプタのイオン化エネルギーの和を引いたものである。 E_i はドナーかアクセプタのうち小さい方のイオン化エネルギーである。また、 W は反応定数である。

D. 励起子発光

<自由励起子発光>

光吸収の項で説明したように、伝導帯の電子と価電子帯のホールがクーロン相互作用で結合した状態は自由励起子と呼ばれ、吸収スペクトルを測定すると、バンドギャップ E_g よりも束縛エネルギー E_b だけ低いエネルギーに強い鋭い吸収線が現れる。この吸収線に対応する鋭い発光線も観測される。自由励起子は結晶全体に広がった電子とホールが結合した状態なので、それによる発光線は運動エネルギーの程度の幅を持つ。また、励起子発光は良質の単結晶（またはエピタキシャル薄膜）においてのみ観測される。自由励起子発光は $kT < E_b$ であるような低温でのみ観測できる。図 4.4.5 にセレン化亜鉛 ZnSe の発光スペクトルを示す。この図で①と記した弱い発光線が自由励起子によるものと考えられている。

<束縛励起子発光>

励起子を構成する電子が中性のドナーに捕らえられた状態（または、ホールが中性アクセプターに捕らえられた状態）を束縛励起子という。束縛励起子のエネルギーは $E_{be} = E_g - E_d - E_b$ で与えられるので、自由励起子よりも低いエネルギーに現れる。さらにドナーが局在しているため、スペクトルの幅が自由励起子よりも狭い。図 4.4.2 の②と記した鋭い発光線は束縛励起子によるものとされている。

<等電子トラップ>

燐化ガリウム GaP は間接遷移型半導体であるが、GaP の P の一部を窒素 N で置き換えると、GaP はあたかも直接遷移型半導体であるかのように、吸収端よりわずかに（10meV 程度）低いエネルギーの緑色に発光する。窒素は燐と同じ V 族原子であるから、置換してもあまり大きな影響はなさそうであるが実際には、P と N の電気陰性度のちがいによる電子の引き付け方の差のために、窒素センターは電子トラップとして働く。このような不純物センターを等電子トラップ (isoelectronic trap) と呼んでいる。図 4.4.6 に示すように、この状態はさまざまな波数 k を持った状態から構成されており、間接吸収端にもかかわらず等電子トラップを通じて $k = 0$ での遷移が起きる。

E. 欠陥中心における発光

アルカリ金属蒸気中で加熱したハロゲン化アルカリ結晶は、F 中心と呼ばれるハロゲンイオンの欠陥を作る。F 中心は図 4.4.7 のように幅の広い発光スペクトルを示す。F 中心は欠陥に捕らえられた電子の局在状態であるため、そのエネルギーは周りの原子の位置に敏感で、これがスペクトルの幅の広さと大きなストークスシフトの原因と考えられている。

<ストークス・シフトと配位座標モデル>

同じ一対の状態間の遷移でも吸収と発光とではスペクトルのピーク位置が異なるという現象がある。一般に、発光のピークは吸収のピークよりも低いエネルギーに現れるという性質がある。図 4.4.7 の KC 1 の F 中心の吸収と発光スペクトルにおいては、吸収帯のピークは 550nm 付近にあるが、発光帯のピークは 1000nm 付近に見られる。このような吸収と発光のエネルギーのずれをストークス・シフトと呼んでいる。これは、電子エネルギー準位が原子の振動によって変化を受けていることを考慮してはじめて説明できる現象である。このことを表わすのによく使われるのが配位座標モデルである。

固体の中での電子の運動と原子核の運動（格子振動）を比較すると、フェルミ準位付近の電子の速度は 10^7 [cm/s] 程度であるのに対して、原子核の振動の速度は 10^5 [cm/s] 程度であるから、電子からみれば原子核は止まっているのと同じである。ところが、電子の受けるポテンシャルは原子核の位置に依存するものであるから、種々の電子状態の固有エネルギーは原子核の位置（配位座標）の関数となる。これをグラフに描いたものが図 4.4.8 に示す配位座標曲線である。発光中心の基底状態の電子は隣接する原子核から r_1 の位置に中心をもって運動している。

一般に励起状態は基底状態と波動関数の形が異なり周囲の原子から受けるポテンシャルが異なるから、励起状態のエネルギーが極小となる原子の配位座標 r_2 は基底状態の極小の配位座標 r_1 からずれている。つまり励起状態の電子は隣接原子から r_2 の距離を中心として運動している。また高いエネルギーをもった電子状態は波動関数の広がりが大きいため原子核の位置に対するポテンシャルの変化が鈍感であり、配位座標曲線の曲率は小さい。光を吸収して励起状態に移るとき、電子状態の遷移は原子核の運動に比べて短時間に起き、図 4.4.8(a) では $1 \rightarrow 1'$ のように垂直に遷移する。 $1'$ は励起状態としては不安定な状態であって、格子緩和が起きて（熱を放出して） 2 へと移動する。この緩和時間は $10^{-10} \sim 10^{-12}$ s である。励起状態から基底状態への発光はやはり $2 \rightarrow 2'$ のように垂直に起き、 $2'$ 状態から再び熱を放出して 1 にもどる。このように励起後の緩和過程で光のエネルギーの一部が熱として失われるため、ルミネセンスのストークス・シフトが起きる。

<発光再結合と非発光再結合>

もし、再結合中心において配位座標曲線が図 4.4.8(b) のように交差しているならば、 $1 \rightarrow 1'$ 励起の後、励起状態の極小点 2 へ移動する前に交点 3 にぶつかるため $1' \rightarrow 3 \rightarrow 1$ というパスを通過して緩和が起き、励起エネルギーはすべて熱として失われる。これが非発光再結合の原因と考えられている。

F. 遷移元素・希土類元素不純物の発光

ルビーレーザー、YAGレーザーなどの固体レーザーでは、遷移元素や、希土類元素に局在した d 電子や、f 電子の多重項間遷移による発光を利用する。4.3.2 項で述べたように、ルビーでは d_3 電子系の多電子状態間の遷移に基づく吸収線や吸収帯が見られる。ルビーのフォトルミネッセンスを見ると d_3 系の多電子励起状態のうち最もエネルギーの低い状態 ($2E$) から基底状態 ($4A_2$) への発光遷移が図 4.4.9 に示すように $0.7 \mu\text{m}$ 付近に観測される。この遷移はスピン禁止電気双極子遷移であるため遷移確率が小さい。従って、励起状態の寿命が数 ms と長く、発光は半値幅の非常に狭い線スペクトルとして観測される。希土類イオンの f 電子系は、固体中でも孤立原子と同様に原子位置に局在しており、幅の狭い f \rightarrow f 遷移が観測される。カラーテレビブラウン管には、赤の蛍光体として、Eu を添加した Y_2O_3S が用いられている。

4. 4. 3 誘導放出とレーザー

レーザー光の特徴は、①光の位相が時間的・空間的にそろっている、②単色性が高い、③指向性が強い、④輝度が高いなどであるが、自然放出とのちがいは、外部の電磁波の存在によって、その強度に比例する発光（誘導放出）が起きることである。この発光は入射する光と位相、および、周波数が等しいため、増幅がおきる。このような増幅作用こそがレーザーの基本である。（laser は light amplification by stimulated emission of radiation の頭文字を並べた略称で、誘導放出による光の増幅の意味である。）正確に向かい合った2枚の平面鏡によって光共振器を構成すると正帰還がかかり強い発振が起きる。

いま、簡単のために図 4. 4. 10 に示すような2準位の系を考える。2準位間のエネルギーに共鳴する周波数を ω_{21} とする。入射光のエネルギー密度 [強度に相当] を $W(\omega)$ とすると、エネルギーの高い状態 $|2\rangle$ が光によって（強制的に）低い状態 $|1\rangle$ へ遷移する確率 p_{21} は、

$$p_{21} = A_{21} + B_{21}W(\omega) \quad (4. 4. 7)$$

で表される。ここに、第1項の A_{21} は $|2\rangle$ から $|1\rangle$ への自然放出の確率、第2項は誘導放出による項で、 B_{21} は誘導遷移係数である。

一方、エネルギーの低い状態 $|1\rangle$ が光を吸って高い状態 $|2\rangle$ へ遷移する確率 p_{12} は、

$$p_{12} = B_{12}W(\omega) \quad (4. 4. 8)$$

で与えられる。

準位 $|i\rangle$ の密度を N_i 、フェルミ分布関数を f_i とする。ここに $f_i = 1/(1 + e^{(\epsilon_i - \epsilon)/kT})$ である。

$|1\rangle$ 状態の原子が単位時間に吸収する光エネルギーは p_{12} に比例するだけでなく、 $|1\rangle$ 状態の占有密度と $|2\rangle$ 状態の非占有密度にも比例するので、

$$P_A = \hbar\omega B_{12}W(\omega) N_1 f_1 N_2 (1 - f_2) \quad (4. 4. 9)$$

で与えられる。一方、 $|2\rangle$ 状態にある N_2 個の原子が単位時間に放出する光エネルギーは

$$P_E = \hbar\omega \{A_{21} + B_{21}W(\omega)\} N_2 f_2 N_1 (1 - f_1) \quad (4. 4. 10)$$

となる。熱平衡状態での、発光と吸収の釣り合いを考慮すると

$$B_{12} = B_{21}, A_{21}/B_{21} = \omega_{21}^3 / \pi c^3 \quad (4. 4. 11)$$

が得られる。（問題 4. 20 参照）

通常、熱平衡においては、 $f_1 > f_2$ であるから、吸収 $\hbar\omega B_{12}W(\omega) N_1 f_1 N_2 (1 - f_2)$ の方が誘導放出 $\hbar\omega B_{21}W(\omega) N_2 f_2 N_1 (1 - f_1)$ より大きくて光吸収がおきる。もし、なんらかの理由で、 $f_2 > f_1$ の条件（これを反転分布または負の温度と呼ぶ）が成立すると、正味の誘導放出が起きる。これが自然放出確率に打ち勝つと、光の増幅が起きる。この光が入射光密度 $W(\omega)$ となるように正帰還をかけると位相がそろいレーザー発振する。レーザー発振するためには、ある閾値を越えなければならない。閾値以下の状態を超放射状態といっている。

反転分布（負の温度）状態は、いろいろな方法で実現できる。He-Ne レーザなどの気体レーザでは気体を放電させて分子を励起する。YAG : Nd レーザなどの固体レーザでは光ポンピングによって固体中の局在イオンの電子状態を高い電子状態に励起する。半導体レーザにおいては pn 接合を通して多数の電子ホール対を注入することにより実現する。

4. 5 半導体光デバイス

4. 5. 1 発光デバイス

半導体発光デバイスの特徴は p n 接合を有することである。発光においては、p n 接合を準バイアスすることで、p 形領域から n 形領域に正孔を注入し、n 形領域から p 形領域に電子を注入することによって、生成された過剰少数キャリアが再結合する際の発光を利用する。

A. 発光ダイオード (LED)

図 4.5.1(a) に示すような p n 接合ダイオード構造において、(b) のような平衡時のバンドプロファイルを考える。ここで、順バイアス電圧 V を印加すると、(c) のように qV だけ障壁の高さが減少し、p 形領域に電子が、n 形領域に正孔が拡散する。(c) の破線で示した F_c, F_v はそれぞれ電子、正孔に対する擬フェルミ準位である。

pn 接合を流れる全電流密度 J は

$$J = -q(D_n n_{p0}/L_n + D_p p_{n0}/L_p) (e^{qV/kT} - 1) \quad (4.5.1)$$

で与えられる。ここに、 D_n, D_p はそれぞれ電子およびホールの拡散係数、 τ_n, τ_p は電子、ホールの寿命である。また、電子、ホールの拡散距離は $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}, L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ で与えられる。高輝度の発光ダイオードにおいては、注入された電子、正孔の再結合確率を高めるため、n 領域と p 領域の間に活性層と呼ばれるバンドギャップの小さな領域をもつ二重ヘテロ構造をとることがある。

この構造をとると、バンドギャップの大きな障壁層の屈折率が活性層より小さいため、光学的にも閉じこめが起き、発光効率が高くなる。(バンドギャップと誘電率の関係については 4.2.3 の D 項参照)

発光ダイオードの材料としては III V 族半導体 (GaAs, Ga_{1-x}Al_xAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x, GaN, Ga_{1-x}In_xN 等) をベースとしたものが主に用いられる。

B. 半導体レーザー

図 4.5.2 に示すように、発光ダイオードにおいて、向かい合った端面を劈開によって原子レベルでフラットな鏡面を形成し光共振器を構成する。この構造において、電流密度を増加していくと、図 4.5.3(a) のように J_{th} と記した閾電流密度を超えると出力光強度が急速に立ち上がる。閾電流密度 J_{th} は利得係数 β 、デバイス長 L 、2 つの端面の反射率 R_1, R_2 とすると、

$$J_{th} = (1/\beta) \{ \alpha + \ln(1/R_1 R_2) / 2L \} \quad (4.5.2)$$

J_{th} を超えた状態では正味の光増幅が、従って、レーザー発振が起きている。レーザー発振が起きると、図 4.5.3(c) に示すように閾値以下での発光ダイオードの状態に比べ、スペクトルの幅が 3nm 以下の狭い値となり、発光強度も 100 倍以上の強度をもっている。

4. 5. 2 光電変換デバイス

テレビジョンカメラの撮像デバイス、コンピュータのイメージスキャナ、コピー機の感光体をはじめドアなどの人感センサ、リモコンのセンサ、光通信の受光デバイス、太陽電池など光を電気エネルギーや電気信号に変えるために、光電変換が用いられている。ここでは、半導体における光電変換焦点をあてる。前節に述べた発光は、励起状態にあるキャリアを発光再結合させることによって生じる

が、光電変換は、励起された電子と正孔を分離することによって生じるもので、外部から印加した電界によって分離してやるのを光導電と呼び、接合部に生じる内蔵電位を用いて分離するものを光起電力効果と呼ぶ。

A. 光導電素子

半導体において、光励起されてできた電子、または、正孔が再結合する前に分離され、電界によって輸送されると、それぞれ電気伝導に寄与する。これを光導電効果という。光によって半導体の抵抗値が変わるので光センサーに利用することができる。

光励起によって半導体に熱平衡密度を超えて伝導帯に生成された過剰電子の密度を Δn 、価電子帯に生成された過剰正孔の密度を Δp とすると、電子の移動度を μ_e 、正孔の移動度を μ_h として、光によって増加した導電率を $\Delta\sigma$ は、

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_e + \Delta p\mu_h) \quad (4.5.3)$$

で表される。真性半導体では、電子、正孔ともに過剰キャリアとして注入されるので、両方のキャリアが光導電寄与する。 $\Delta n = \Delta p$ である。一方、不純物半導体では、注入できるのは少数キャリアのみである。過剰キャリア濃度は、過剰キャリアの増加率が、光によって単位時間に単位体積に生成される過剰電子・正孔対の数 g から再結合による消滅の確率を引いたものとなるというレート方程式を解いて求められる。

真性半導体の場合、再結合の確率は、過剰電子数と過剰正孔数の両方に比例するので、

$$d\Delta n/dt = g - a\Delta n\Delta p = g - a\Delta n^2 \quad (4.5.4)$$

となる。定常状態では、左辺を 0 と置けるので、 $\Delta n = (g/a)^{1/2}$ が得られ、(4.5.4) は

$$\Delta\sigma = e(g/a)^{1/2}(\mu_e + \mu_h) \quad (4.5.5)$$

となり、光導電は光強度の 1/2 乗に比例する。

一方、不純物半導体の場合、注入された少数キャリアについてレート方程式が成立する。この場合の過剰キャリア消滅の確率は、過剰少数キャリア数に比例する。p 形半導体については、

$$d\Delta n/dt = g - \Delta n/\tau_e \quad (4.5.6)$$

というレート方程式が成立する。 τ_e は過剰電子の寿命である。定常状態では左辺 = 0 となるので、

$\Delta n = g\tau_e$ となる。従って、 $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = eg\mu_e\tau_e \quad (4.5.7)$$

と表すことができる。このように、不純物半導体では、光導電は光強度の 1 次に比例する。

p 形の場合も同様にして、

$$\Delta\sigma = eg\mu_h\tau_h \quad (4.5.8)$$

を得る。ここに τ_h は過剰正孔の寿命である。

(4.5.7) (4.5.8) 式より光導電の大きさを決めているのは、移動度と寿命の積 $\mu\tau$ であることがわかる。これは、過剰キャリアの単位電界を受けて進む距離を示している。 $\mu\tau$ 積を光導電の飛程と呼ぶ。

単位時間に単位面積の電極を通して外部回路に流れる電荷の数を n とすると、光導電の利得 G は $G = n/g$ と定義される。ここに g は単位時間に結晶の単位体積に吸収される光子数（すなわち単位時間に生成される電子正孔対の数）である。いま、電極間の間隔 l に電位差 V があるとすると、流れる電荷は $Q = \Delta\sigma(V/l)$ であるから、電荷の数 n は、 $n = Q/e = g\mu\tau V/l$ で与えられる。従って、

$$G = \mu\tau V / \ell \quad (4.5.9)$$

となる。この式は、生成された過剰キャリアが消滅するまでに G 回電極間を通過して光導電に寄与することを意味している。

過剰キャリアの寿命は、通常多数キャリアとの直接の放射再結合によらずトラップ（捕捉準位）と呼ばれる再結合中心を介して行われる場合が多い。例えば、 p 形半導体の場合、注入された過剰少数キャリアである電子がいったんトラップに捕らえられ、ついで多数キャリアである正孔を捕らえて再結合が完了する。この場合の寿命はトラップの少数キャリア捕獲断面積とトラップの密度の積に反比例する。

B. 光起電力効果を用いた光電変換デバイス

光励起で生成された電子と正孔が、 p n 接合、ショットキー接合などに存在する内蔵電界によって逆向きに移動することによって起電力を生じる効果を光起電力効果という。この効果を用いたのが、太陽電池やフォトダイオードである。

図 4.5.4(a) に p n 接合部の拡大図を、(b) に端子短絡時のバンドプロファイルを、(c) に端子開放時のバンドプロファイルを示す。

p n 接合を短絡したとき、(b) 図のようにフェルミ準位 E_F は平坦で、 p n 両領域の伝導帯のエネルギー差は拡散電位に等しい。このとき、接合付近に生成された過剰少数キャリアは接合の相手の領域に拡散され過剰多数キャリアとなり、外部回路に流れる。このときの電流を短絡光電流という。

半導体の吸収係数を α 、量子効率を γ 、表面における光束を F_0 とすると表面から x の距離におけるキャリア生成率 $g(x)$ は、

$$g(x) = \gamma F_0 \alpha e^{-\alpha x} \quad (4.5.10)$$

で表される。接合の深さを d とし、 n 形領域における過剰正孔の拡散距離を L_p 、 p 形領域における過剰電子の拡散距離を L_n とすると、波長 λ に対する短絡電流密度 J_{sc} は

$$J_{sc} = e\gamma(L_p + L_n) \int_0^\infty F_0(\lambda) \alpha e^{-\alpha d} d\lambda \quad (4.5.11)$$

と表される。

実際の pn 接合を流れる電流密度は、接合を逆に流れる電流があるため、

$$J = J_0(e^{eV/kT} - 1) - J_{sc} \quad (4.5.12)$$

と表される。ここに、 V は端子電圧、 J_0 は pn 接合の逆飽和電流である。 v はダイオード因子である。端子を開放したとき、 $J=0$ であるから、開放光起電力 V_{oc} は、

$$V_{oc} = (v k T / e) \ln(J_{sc} / J_0 + 1) \quad (4.5.13)$$

となる。

太陽電池の場合には、変換効率 η が定義される。太陽電池から取り出しうる最大電気出力を P_{max} 、太陽電池に入った太陽光のエネルギー P_s とすると、

$$\eta = (P_{max} / P_s) \times 100\% \quad (4.5.14)$$

で表される。地上用太陽電池の公称効率は、AM（空気質量通過条件）1.5 で、 $100 \text{ mW/cm}^2 (= 1 \text{ kW/m}^2)$ の照射強度をもつ標準太陽光のもとでの変換効率を表す。

図 4.5.5 は太陽電池の電圧対電流特性を示している。最適負荷条件のときの電圧を V_{max} 、電流を I_{max} とすると、 $P_{max} = V_{max} \times I_{max}$ で表される。 P_{max} を $V_{oc} \times I_{sc}$ で割ったものを FF （形状因子、または、

曲線因子) という。公称変換効率 η_n は

$$\eta_n = (P_{\max}/P_s) \times 100 [\%] = (V_{\max} [V] \times J_{\max} [\text{mA}/\text{cm}^2] / 100 [\text{mW}/\text{cm}^2]) \times 100 [\%]$$

$$= V_{oc} [V] \times J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2] \times FF [\%] \quad (4.5.15)$$

p n 接合フォトダイオードはキャリアの拡散現象を利用しているために、ダイオードの応答速度はキャリアの寿命で制限され動作速度は μs の程度である。光電流への寄与をキャリア数の少ない空乏層に限ると再結合が押さえられ、動作速度が改善される。従って、単純な p n 接合においても、逆バイアスを加えることによって空乏層を作れば速度が上がる。さらに、p 層、n 層の間に i 層とよばれる高抵抗層を挿入すると、i 層で生成されたキャリアが i 層から外に掃き出される速度で動作速度が決まる。i 層を挿入すると逆バイアスによって i 層内に高い電界がかかりキャリアの走行時間が早くなって払い出しが早くなる。このような受光素子を p i n フォトダイオードと呼んでいる。応答速度は n s の程度となる。

p i n 構造において、i 層の電界強度が十分大きいときホットキャリア (2.2.2 節参照) の状態となりアバランシェ破壊が起きてキャリアの増倍が起き感度を高めることができる。高電界をかけるには薄い i 層を用いればよいが、Si のような間接遷移形半導体では光吸収係数が低く十分な感度を稼げない。GaAs などの直接遷移形半導体を用いることによって、高感度、高速のアバランシェフォトダイオード (APD) が実現しており、その応答速度は p s に達するものもある。

第 4 章の問題と略解

問題 4.1 固有方程式 (4.1.9) を導け。

略解 (4.1.6) の 2 式から (4.1.7) 式を用いて H 、 B を消去すると

$$\text{rot rot } E = -\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \partial^2 E / \partial t^2 = -(\epsilon_r / c^2) \partial^2 E / \partial t^2 \quad (a)$$

ベクトル解析の公式から $\text{rot rot } E = \nabla (\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = -\nabla^2 E$ 、ここに $\nabla \cdot E = 0$ の関係を用いた。

この式に $E = E_0 e^{-i\omega(t - N_2 x/c)}$ を代入すると $\text{rot rot } E = (\omega N/c)^2 E$ 、従って (a) は

$$(\omega^2 N^2 / c^2) E = (\omega^2 \epsilon_r / c^2) E \quad (b)$$

となる。すなわち (4.1.9) 式が得られる。

問題 4.2 異方性媒質において、異方軸に垂直に進む光に対する永年方程式 (4.1.18) を導け。

略解 問題 4.1 の略解と同様に

$$\text{rot rot } E = -\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \partial^2 E / \partial t^2 = -(\epsilon_r / c^2) \partial^2 E / \partial t^2 \quad (a)$$

$$\text{rot rot } E = \nabla (\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = (\omega^2 N^2 / c^2) E_z k - (\omega^2 N^2 / c^2) E$$

$$\begin{matrix} N^2 & 0 & 0 \\ = 0 & N^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad (\omega^2 / c^2) E$$

ここに k は z 方向の単位ベクトルである。上式より容易に (4.1.18) が導かれる。

問題 4.3 界面における波動ベクトルの連続性から (4.1.22) 式を導け。

略解 境界面内での波動ベクトルの各成分の連続性から、 x 成分については

$$k_{0x} = k_{1x} = k_{2x} \text{ が成り立つ。これに } k_{0x} = k_0 \sin \psi_0, k_{1x} = k_1 \sin \psi_1, k_{2x} = k_2 \sin \psi_2$$

を代入すると、(4.1.22) 式および (4.1.23) 式が得られる。

問題 4.4 斜め入射の反射の公式 (4.1.25) を導け。

略解

x成分、y成分をp成分、s成分を使って表すと

$$E_{0x}=E_{0p}\cos\psi_0, E_{0y}=E_{0s}, E_{1x}=-E_{1p}\cos\psi_0, E_{1y}=E_{1s}, E_{2x}=E_{2p}\cos\psi_2, E_{2y}=E_{2s}$$

電界の x成分、y成分の連続性より

$$(E_{0p}-E_{1p})\cos\psi_0=E_{2p}\cos\psi_2, E_{0s}+E_{1s}=E_{2s} \quad (a)$$

一方、磁界の x成分、y成分についての連続の式

$$(H_{0p}-H_{1p})\cos\psi_0=H_{2p}\cos\psi_2, H_{0s}+H_{1s}=H_{2s}$$

を $\text{rot}E=-\mu_0 \square H / \square t$ から導かれる $H_s=(K/\mu_0\omega) E_p, H_p=-(K/\mu_0\omega) E_s$ を用いて E についての式に書き直すと、

$$K_0(E_{0s}-E_{1s})\cos\psi_0=K_2E_{2s}\cos\psi_2, K_0(E_{0p}+E_{1p})=K_2E_{2p} \quad (b)$$

が得られる。(a)(b)を連立して解くことにより(4.1.25)式が導かれる。

問題 4.5 (4.1.25)式より(4.1.26)式を導け。

略解 $\cos\psi_2=(1-\sin^2\psi_2)^{1/2}=\{1-(K_0/K_2)^2\sin^2\psi_0\}^{1/2}$ を代入すればよい。

問題 4.6 媒体を高周波に対する分布定数回路であると考えて、垂直入射の場合の反射係数をインピーダンス整合の観点から導け

略解

垂直入射の反射の公式はインピーダンス整合の概念でも説明できる。

媒体を高周波に対する分布定数回路と考えると、電源側(真空)および負荷側(媒体)の特性インピーダンスは、それぞれ $Z_0=(\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ (真空)、 $Z_1=(\mu_0/\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}$ (媒体)で表される。このようなインピーダンスの不整合があるときの電圧の反射係数は $r=(Z_0-Z_1)/(Z_0+Z_1)$ で与えられる。この式に上述の Z_0, Z_1 を代入すると

$$r=(1-1/\epsilon_r^{1/2})/(1+1/\epsilon_r^{1/2})=(\epsilon_r^{1/2}-1)/(\epsilon_r^{1/2}+1) \\ =\{(n+i\kappa)-1\}/\{(n+i\kappa)+1\}=\{(n-1)-i\kappa\}/\{(n+1)+i\kappa\}$$

となり(4.1.30)が導かれた。

問題 4.7 ψ_0, Ψ, Δ が与えられたとき ϵ_r を求める式(4.1.34)を導け。

略解

$$(1-\tan\Psi e^{i\Delta})/(1+\tan\Psi e^{i\Delta})=(1-r_p/r_s)/(1+r_p/r_s) \\ =\sin\psi_0\sin\psi_2/\cos\psi_0\cos\psi_2=\sin\psi_0\tan\psi_0/(\epsilon_r-\sin^2\psi_0)^{1/2}$$

両辺を2乗して

$$\epsilon_r-\sin^2\psi_0=\sin^2\psi_0\tan^2\psi_0(1+\tan\Psi e^{i\Delta})^2/(1-\tan\Psi e^{i\Delta})^2 \\ =\sin^2\psi_0\tan^2\psi_0(\cos^22\Psi-\sin^22\Psi\sin^2\Delta+i\sin4\Psi\sin\Delta)/(1+\sin2\Psi\cos\Delta)^2$$

実数部どうし、虚数部どうしを比較することにより(4.1.34)を得る。

問題 4.8 クラマースクローニヒの関係式(4.1.35)を導け

略解

線形応答関数 $f(\omega)$ が、図Aに示す ω の複素平面の上半面内で正則、かつ上半面で $|\omega|\rightarrow\infty$ において $|f(\omega)|\rightarrow 0$ 、さらに実数 ω に対し $f(-\omega)=f^*(\omega), f''(-\omega)=-f''(\omega)$ であるような性質を持つておればよい。

このような条件が成り立つとき、コーシーの積分公式によって

$$\pi i f(\omega)=\oint d\omega' f(\omega')/(\omega'-\omega)$$

が成立する。 $f(\omega) = f'(\omega) + i f''(\omega)$ を代入し、両辺の実数部、虚数部がそれぞれ等しいとおくことによつて導くことができる。

ω の複素平面上半面で正則、かつ、上半平面で $|\omega| \rightarrow \infty$ において $|f(\omega)| \rightarrow 0$ という条件は、 $t=0$ において外場が加えられたときの応答は $t>0$ におきるという因果律に対応している。

問題 4.9 (4.1.38)式を導け。

略解

(4.1.31)式より、 $R_{1/2} \sin \theta = 2\kappa / \{(n+1)^2 + \kappa^2\}$ 、 $R_{1/2} \cos \theta = (n^2 + \kappa^2 - 1) / \{(n+1)^2 + \kappa^2\}$ 、また、 $1-R=4n / \{(n+1)^2 + \kappa^2\}$ 、 $1+R=2(n^2 + \kappa^2 + 1) / \{(n+1)^2 + \kappa^2\}$ したがって、 $\{(n+1)^2 + \kappa^2\} = 4 / (1+R-2R_{1/2} \cos \theta)$ 、これを上の式に代入して(4.1.38)を得る。

問題 4.10 誘電率テンソルが(4.1.41)で与えられるとき、固有値を与える永年方程式が(4.1.42)で与えられることを示せ。

略解 k を z 方向の単位ベクトルとすると、マクスウエル方程式は問題4.2の略解を参考にして

$$\text{rot rot } E = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = (\omega^2 N^2 / c^2) E - k^2 (\omega^2 N^2 / c^2) E$$

$$\begin{matrix} N^2 & 0 & 0 & \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ = 0 & N^2 & 0 & (\omega^2 / c^2) E = -\epsilon_{xy} \epsilon_{xx} & 0 & (\omega^2 / c^2) E \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{matrix}$$

問題 4.11 (4.1.44)を導け

略解

$$\Theta = -(\omega \ell / 2c) \Delta N \text{ において } \Delta N \text{ に}$$

$$\Delta N = N'' - N' = \{(\epsilon_{xx} + i\epsilon_{xy})^{1/2} - (\epsilon_{xx} - i\epsilon_{xy})^{1/2}\}$$

$$\approx \epsilon_{xx}^{1/2} \{ (1 + i\epsilon_{xy}/2\epsilon_{xx}) - (1 - i\epsilon_{xy}/2\epsilon_{xx}) \} = i\epsilon_{xy} / \epsilon_{xx}^{1/2}$$

を代入すればよい。

問題 4.12 (4.1.45)を導け。

略解

$$(4.1.6) \text{ 式の右辺} = \partial D / \partial t + J = \epsilon_0 \partial E / \partial t + \partial P / \partial t + J$$

変位電流 $\partial P / \partial t$ と伝導電流 J をまとめて J' とおき、 $J' = \sigma E$ とする。

$$(4.1.6) \text{ 式の右辺} = \epsilon_0 \partial E / \partial t + \sigma E = (-i\omega \epsilon_0 + \sigma) E \text{ となるが、これを } J=0 \text{ としたときの}$$

$$\text{右辺} = \epsilon_0 \epsilon_r \partial E / \partial t = -i\omega \epsilon_0 \epsilon_r E \text{ に等しいとおくことにより、(4.1.45)式を得る。}$$

問題 4.13 (4.2.12)式を導け

略解

(4.2.11)式より、 $u(\omega) = -qE / \{m^* (\omega^2 + i\omega/\tau)\}$ 。自由電子による電子分極は、 $P_f = -N_f q u$ と表されるから、 $P_f(\omega) = -N_f q^2 E / m^* \omega^2 (1 + i/\omega\tau)$ 。これを $\epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P_f$ に代入する。

問題 4.14 (4.2.13)式に基づいて自由電子による誘電率のグラフを描いて見よ。

問題 4.15 (4.3.18)式に従って、束縛電子による誘電率のグラフを描いて見よ。

問題 4.16 (4.2.35)式を確かめよ。

略解

$$(4.2.34) \text{ 式に } E_0 \sin \omega t \text{ を代入して}$$

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_0 \sin \omega t + \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2 \omega t + \chi^{(3)} E_0^3 \sin^3 \omega t + \dots)$$

$$= \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} E_0 \sin \omega t + \chi^{(2)} E_0^2 (1 - \cos 2\omega t) / 2 + \chi^{(3)} E_0^3 (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) / 4 + \dots \}$$

問題 4.17 化合物半導体の室温のバンドギャップは、ZnS 3.68eV、ZnSe 2.67eV、CdS 2.42eV、GaP 2.26eV、

ZnTe 2.15eV、GaAs 1.42eV である。これらの結晶の透過光の色はそれぞれ何色か。

解 ZnS 無色透明 (可視光の全ての波長域を透過) ZnSe 黄色 (紫を吸収するため補色が見える) CdS

濃い黄色(紫と青を吸収) GaP 赤橙色(紫、青、緑を吸収) ZnTe 赤(紫、青、緑、黄を吸収) GaAs 不透明

問題 4.18 GaAs, ZnSe の励起子のボーア半径はそれぞれ、10nm, 3.2nm である。この半径の球内に不純物や欠陥があると励起子は壊れてしまい観測できない。励起子が観測されるためには不純物・欠陥濃度はそれぞれの結晶でいくら以下でなければならないか。

略解 $N < 3/4\pi a_B^3$ であるから、GaAs では $N < 2.38 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、ZnSe では $N < 7.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

問題 4.19 2次元電子ガスの状態密度は各準位で一定になることを説明せよ。

略解 エネルギー ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ のあいだにある状態の数 $N(\varepsilon) d\varepsilon$ は、 $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ の等エネルギー面と、 $\varepsilon+d\varepsilon = \hbar^2 (k+d k)^2 / 2m$ の等エネルギー面のあいだのリング状の面積 dS に比例する。 $dS = \pi (k+d k)^2 - \pi k^2 = 2\pi k dk = d(\pi k^2) = d(2m\varepsilon/\hbar^2) = d\varepsilon$ つまり、 $N(\varepsilon) d\varepsilon$ は $d\varepsilon$ に比例する。したがって、 $N(\varepsilon)$ は定数となる。

問題 4.20 (4.4.11) 式を導け

略解 吸収と放出が釣り合っているので、 $P_A = P_E$ より

$$W(\omega) = A_{21} \{ f_2 / (1-f_2) \cdot (1-f_1) / f_1 \} / \{ B_{12} - B_{21} f_2 / (1-f_2) \cdot (1-f_1) / f_1 \}$$

ここに、 $f_i / (1-f_i) = e^{(\varepsilon_i - \varepsilon) / kT}$ を考慮すると、光のエネルギー密度は

$$W(\omega) = A_{21} / (B_{21} e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / kT} - B_{12})$$

となるが、これが、プランクの熱放射の式

$$W(\omega) = (2\omega^2 / \pi^2 c^3) / \{ e^{\hbar\omega / kT} - 1 \}$$

に等しいとおくと、 $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega$ として(4.4.11)を得る。

問題 4.21 p-n 接合を流れる電流密度の式(4.5.1)を導け

略解 p 形領域に注目すると、過剰少数キャリアである電子数は、p 形領域にある電子数 n_p から熱平衡状態の電子数 n_{p0} を引いて、 $\Delta n_p = n_p - n_{p0} = n_{p0} (e^{qV/kT} - 1) e^{-(x-x_p) / L_n}$ ここに L_n は注入された電子の拡散距離である。したがって、p 形領域への電子の拡散による電流密度は $J_n = - (q D_n \Delta n_p / L_n) (e^{qV/kT} - 1)$ 同様に、n 形領域への正孔の拡散による電流密度 J_p は $J_p = - (q D_p p_{n0} / L_p) (e^{qV/kT} - 1)$ となる。