

# 講義ノート 半導体 第4回

2021年5月7日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

## 3.3.1 縮退半導体

以上は、ドーピングした不純物状態が半導体中で孤立しているとして考えてきた。図 3.2 に見るように、低温側でキャリアがなくなってしまうため、最低温度では電気伝導がなくなり絶縁体になる。不純物濃度を増やして、不純物の間隔が縮まってくると不純物の局在波動関数間に重なりが生じ、トンネルによる不純物間の移動が可能になる。このような移動経路のネットワークが全結晶内に広がるまで不純物濃度を増やすと、ある濃度で電気伝導が金属的(絶対零度でも有限の電気伝導度を持つ)に転移する。この金属絶縁体転移(metal-insulator transition)の問題は、凝縮系物理学の中でも最重要問題の一つとされ、長い間に多くの研究努力がなされてきた。この問題は、このような不純物ドーピングに限らず、固体物理の様々な現象に様々な形で顔を出す。非常に多くの知識が積み上げられている一方、基本的な解決には至っていないと考えられる。非常に多数の書物が書かれており、ごく一部、私が読んだことのあるもののみ挙げておく([1]~[5])。

上では、フェルミ準位の実空間での波動関数の広がりによって金属絶縁体転移を眺めた(それが本来の定義)が、これをエネルギー空間で見ると、隣接する不純物波動関数が空間的にオーバーラップするようになると、波動関数の混じりによってエネルギー準位は広がり、一定濃度を境にバンドが形成される。これを不純物バンドと呼ぶ。不純物バンドが形成されてエネルギー準位が連続的になっても必ずしも波動関数が母体全体に広がるわけではなく、ポテンシャル乱れに起因するアンダーソン局在によって波動関数は空間的に局在している。

多くの母体結晶とドーピングする不純物(ドーパント)において、 $n_c$  と有効ボーア半径  $a_B^*$  との間には図 3.6 に示したように、

$$n_c^{1/3} a_B^* = 0.26 \tag{3.32}$$

という関係が成立する。この式(3.32)自身はキャリア束縛ポテンシャルの遮蔽によって束縛状態ができなくなる条件として Mott によって導入された(Mott の境界、Mott's criterion)が、現実の不純物半導体の条件下ではこの議論には無理があるとされている。しかし、何故か図 3.6 のように実験には良く合うことから、異なった方向からの理

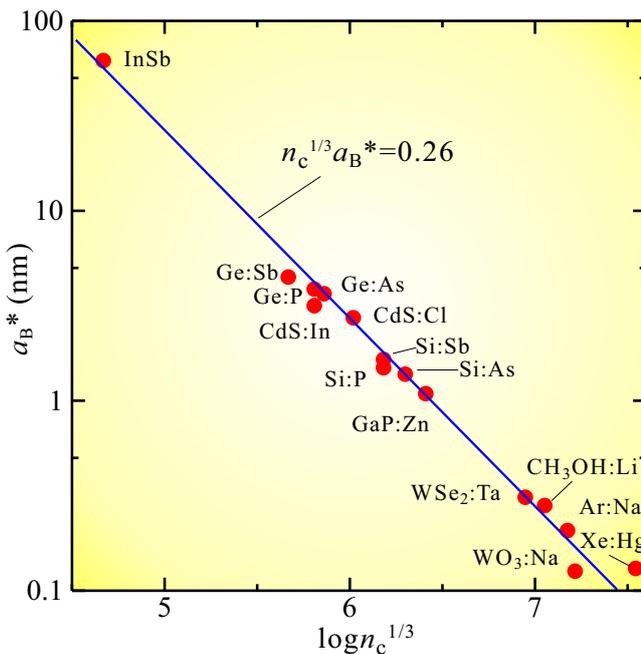


図 3.6 様々な母体半導体とドーパント(コロン後に記した元素記号)に対する有効ボーア半径と金属絶縁体転移の臨界濃度の関係を対数プロットで示した。 $n_c$ の単位は  $\text{cm}^{-3}$ 。直線は式(3.32)の関係。データは、P. Edwards and M. Sienko, Phys. Rev. B **17**, 2575 (1978) より。

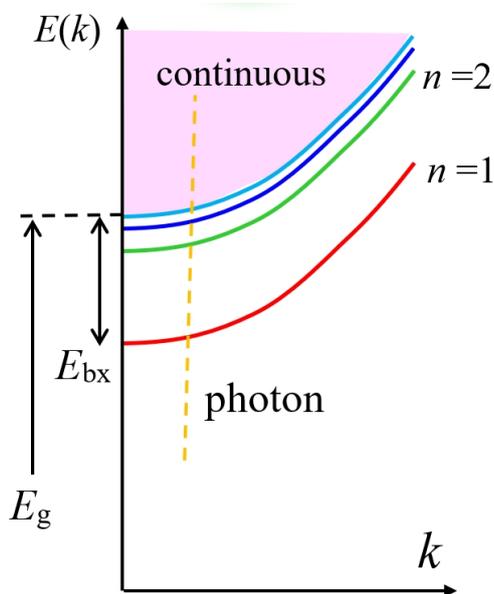
論的説明も試みられている。なお、本来の Mott の議論が成立するかもしれない電子正孔液滴状態については、励起子の BEC とも絡んで最近再び理論的な考察が行われている。

この問題の難しさは、何と言ってもバンド理論の非常な単純化の源である散乱のコヒーレンスが、乱雑さのために使用できない、あるいは乱雑さそのものを相手にしなければならない点にある。この問題を扱うために様々な概念が開発され、ランダム系に関する人類の知識は大いに拡大した。これらは例えば、有機半導体を扱う際などにも広く使用されている。なお、金属絶縁体転移は規則系の問題としても、特に強相関係の場合には極めて大きく困難な課題である。四半世紀前のものであるが、レビュー論文を挙げておく [6]。本講義では、これ以上この問題には踏み込まない。

縮退半導体を使用する半導体回路素子も存在し、代表はエサキダイオード (トンネルダイオード) である。発明当時は高速演算素子として注目され、高エネルギー実験のイベントカウンターなどにも使用された。最近では、多接合太陽電池の接合間インターフェイスにも使用されている。太陽電池そのものも、表層側には高濃度ドープの縮退半導体を使用していることが多い。また、高周波素子のインパット (IMPATT) ダイオード、*p-i-n* 型のフォトダイオードなどでも高濃度ドープを多く使用する。

### 3.3.2 励起子

キャリア統計としてはやや「番外」的なテーマであるが、有効質量近似の応用例として励起子を導入しておこう。励起子は、古くから光物性の中心テーマであったが [7]、現在も励起子ポラリトンの BEC など、更に幅広い研究が進められている。固体中で、正負反対符号の電荷を持つ状態がクーロン力によって束縛状態を作っている状態を**励起子 (exciton)**と呼ぶ。「電荷を持つ状態」が、数格子以上に広がっている電子、正孔状態の場合、ワニエ型 (Wannier type) 励起子、格子点を占める分子的状態の内部に正負の電荷偏在状態が生じているような励起子をフレンケル型 (Frenkel type) 励起子という。後者は特に格子点の独立性の高い有機物半導体などによく見られる。ここでは、ワニエ型励起子について見ておく。



伝導帯に励起された電子、価電子帯に励起された正孔の励起子を考える。これらは数格子以上の結晶空間に広がり、有効質量近似の適用が可能である。電子、正孔ともに自由な状態をベースに考えると、これらが束縛状態を作ったとしても、重心運動の自由度が残り、これによる「波数」、運動エネルギーが存在する。この波数は、正孔を考えた際に波数の保存を考えたことから、全体の波数保存から導かれるはずである。励起子の「質量」に相当するものも、運動エネルギーから単純に電子正孔の有効質量の和を取り  $m_e + m_h$  とできるはずである。「はず」というのは、運動方程式を考える際、最も具体的な力として考えられるクーロン力は電子正孔に逆向きに働くことを始め、有効質量の異なる2つの「粒子」に同じ加速度がかかることが状況として考えにくいことがある。

とにかく、有効質量近似が成立すると考え、電子-正孔対が存在しない状況からの励起子の生成エネルギーを考えると、励起にエネルギーギャップ分のエネルギーが必要であることも考慮し、

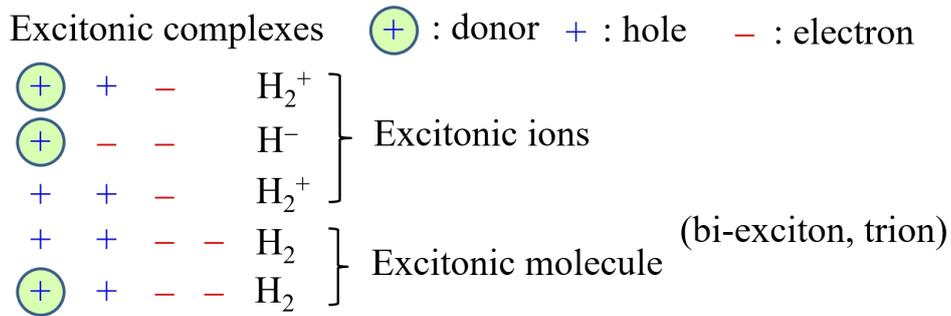
$$E_{\text{ex}}^{(n)}(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{e^4 m_r^*}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.33)$$

が生成エネルギーとなる。第3項は電子-正孔の束縛エネルギーで、等方的で水素原子的であることを仮定した。 $m_r^*$  は換算有効質量

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.34)$$

である。第2項が並進運動エネルギーである。式(3.33)を模式的に描くと、前ページの図のようになる。

このような束縛状態が、実際に結晶中に生成されることは、例えば光吸収を調べることで確認できる。これについては次章で触れる。ただし、例えば光吸収実験では、式(3.33)のように解釈可能なもの以外に多くの類似の励起の吸収スペクトルが得られる。これらは、自由な単独の励起子に対して、励起子が不純物ポテンシャルにトラップされた束縛励起子や、2つ以上の励起子が結合した励起子分子などの複雑な励起状態によるものと考えられている。下に不純物が関与しない場合、あるいはドナーが1個だけ関与し、ドナーも含めた「電荷」の数が3~4個の場合(水素分子、あるいはその荷電状態に相当)について、可能な場合をリストアップした。このような励起状態を複合励起子(exciton complex)と呼ぶ。



本章では、伝導帯に励起された電子、価電子帯に励起された正孔、そしてこれらの束縛状態である励起子を導入した。いずれも、本来多電子の状態であるが、あたかもこのような粒子が結晶という全くの真空とは異なる空間内で自由に運動していると考えて取り扱うことができる。このような「粒子のように見え、扱える多体状態」のことを準粒子(quasi-particle)と呼ぶ。



## 第4章 半導体の光応答(バルク)

「半導体」と呼ばれる物質の多くは電磁波の中でも「光」と呼ばれるエネルギー帯付近にバンドギャップを持つものが多く、特徴的な光応答をする。半導体物理でも電気伝導と並んで重要なテーマである。また、発光・受光のいずれの素子にも多くの場合半導体が使用されている。本章では光吸収や発光など、半導体バルクの基本的な性質について述べる。

### 4.1 二準位系の光応答

半導体バルクの光応答を考えるには、これまで見てきた価電子帯、伝導帯の広がった電子状態間の遷移と光との関係を調べるべきであるが、その前に、より簡単化された二準位の系の応答を考えよう。ここでこのような基礎事項にページを割くのは、特に電磁場のゼロ点振動や光子の状態について確認をしておきたいからであり、この辺りは良くわかっているのだから飛ばしたい、と言う方は、4.1.3節より読んでいただいても問題ない。更に二準位系も良くご存知の方は、次節4.2節まで飛ばしても良い。

#### 4.1.1 電磁場の量子化

光子の状態を考えるため、電磁場の量子化についてごく簡単に見ておく [8]。その基本は、量子力学を学び始めてすぐに調べた1次元の調和振動子である。その問題は、Schrödinger 方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega_h^2 x^2}{2} \right] \phi = E\phi \quad (4.1)$$

で表される。左辺括弧内第2項が調和振動子の特徴的ポテンシャルを表している。無次元変数  $q$  を

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_h m}} q \quad (4.2)$$

として導入すると、(4.1) は

$$\frac{\hbar\omega_h}{2} \left( -\frac{d^2}{dq^2} + q^2 \right) \phi = E\phi \quad (4.3)$$

となる。これは、下降および上昇演算子

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{d}{dq} + q \right), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{d}{dq} + q \right), \quad [a, a^\dagger] = 1, \quad (\text{others}) = 0 \quad (4.4)$$

を導入することで(最後の交換関係は定義より直ちに導かれる), 更に,

$$\hbar\omega_h \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \phi (\equiv \hat{H}\phi) = E\phi \quad (4.5)$$

と変形することができる。

$$\hat{n} \equiv a^\dagger a \quad (4.6)$$

と定義すると  $\hat{n}$  と  $\hat{H}$  は交換する ( $[\hat{n}, \hat{H}] = [\hat{H}, \hat{n}] = 0$ ) ので、共通する固有関数(同時固有関数)が存在し得る。今、 $|w\rangle$  が、 $\hat{H}$  の固有値  $\epsilon$ ,  $\hat{n}$  の固有値  $\gamma$  の同時固有関数だったとする。(4.4)の交換関係より

$$\hat{H}(a^\dagger|w\rangle) = (\gamma + \hbar\omega_h)(a^\dagger|w\rangle), \quad \hat{H}(a|w\rangle) = (\gamma - \hbar\omega_h)(a|w\rangle), \quad (4.7)$$

すなわち,  $a^\dagger|w\rangle, a|w\rangle$  もこのような同時固有関数であり, そのエネルギー固有値は,  $\hbar\omega_h$  だけそれぞれ増加, 減少している. このような同時固有関数の中で最も低いエネルギー固有値  $\epsilon_0$  を持つものを  $|0\rangle$  と書く. 上式より  $\epsilon_0 - \hbar\omega_h$  の固有値を持つ固有関数は存在しないので,  $a|0\rangle = 0$  でなければならない. これより更に,  $\epsilon_0 = \hbar\omega_h/2$  も結論される.  $\epsilon_0$  より高いエネルギー固有値は,  $|0\rangle$  に  $a^\dagger$  を次々と作用されることで得られ,

$$E_n = \hbar\omega_h \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.8)$$

となる. また, 交換関係より,  $a^n(a^\dagger)^n$  がこのような同時固有関数に対して  $n!$  を乗ずる作用をすることから,  $|0\rangle$  が規格化されているとすると,  $E_n$  に対応する規格化固有関数は,

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (4.9)$$

と書くことができる. また,  $a|0\rangle = 0$ , すなわち,  $|0\rangle$  を  $\varphi_0(q)$  と書くと,

$$\frac{d\varphi_0}{dq} + q^2\varphi_0 = 0 \quad \therefore \varphi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{q^2}{2}\right) \quad (4.10)$$

が得られる.

以上を思い出したところで, 電磁場を取り扱う. 出発点は電磁場が調和振動子の集団として記述できる, ということである\*1[9, 10]. Coulomb ゲージ ( $\text{div}\mathbf{A} = \vec{0}$ ) を取り, ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を平面波の重ね合わせで

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}\lambda}t)} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}\lambda}t)}), \\ (\omega_{\mathbf{k}} &= c|\mathbf{k}|, \quad \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^* = \mathbf{A}_{-\mathbf{k}\lambda}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

と展開する.  $\lambda$  は偏光の自由度で, Coulomb ゲージより横波であることから 2 次元である. Maxwell 方程式  $\mathbf{E} = \partial\mathbf{A}/\partial t$ ,  $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$  より, 体積  $V$  内の電磁場のエネルギー  $\mathcal{E}$  は  $\exp(\pm 2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  の項が空間積分により落ち,

$$\mathcal{E} = \int_V [\epsilon_0 \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \mu_0^{-1} \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t)] \frac{d^3\mathbf{r}}{2} = 2\epsilon_0 V \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}\lambda} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*) \quad (4.12)$$

と書ける. ここで, 変数 (ベクトル)  $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}\lambda}$ ,  $\mathbf{P}_{\mathbf{k}\lambda}$  を

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\epsilon_0 V} (\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}\lambda}t} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{i\omega_{\mathbf{k}\lambda}t}), \quad \mathbf{P}_{\mathbf{k}\lambda} = d\mathbf{Q}_{\mathbf{k}\lambda}/dt = i\omega_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\epsilon_0 V} (-\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}\lambda}t} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{i\omega_{\mathbf{k}\lambda}t}) \quad (4.13)$$

と導入すると,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\mathbf{P}_{\mathbf{k}\lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{k}\lambda}^2) \quad (4.14)$$

と書け, 電磁場が  $\mathbf{Q}$  空間の調和振動子の和で書かれることがわかる. そこで,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  を演算子とし, 次の交換関係を要請することで電磁場を量子化する.

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}'\lambda'}, \hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{others}) = 0. \quad (4.15)$$

ハミルトニアンは, 次のようになり, (4.3) と同形である.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda}^2). \quad (4.16)$$

1 次元調和振動子の上昇/下降演算子に対応する, **生成消滅演算子** (creation-annihilation operators) を

$$a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} - i\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}), \quad a_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} + i\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (4.17)$$

\*1 文献 [10] によると, これをジーンズの定理と呼ぶそうであり, 実際 [9] にはそれと等価なことが書かれている. これはレイリー・ジーンズの法則につながる議論である. ただし, 「ジーンズの定理」というと, 天文学で重力相互作用する多体系の分布に関するものがあり有名で, この電磁場の方をこう呼ぶ例は他ではほとんど見かけない.

のように導入する。交換関係は、(4.15) より

$$[a_{\mathbf{k}\lambda}, a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{others}) = 0 \quad (4.18)$$

のようになる。以上を使って、(4.16) のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.19)$$

と書くことができる。また、ベクトルポテンシャル等も演算子を使って

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V}} e_{\mathbf{k}\lambda} \left[ a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} \right] \quad (4.20)$$

のように書くことができる。

## 4.1.2 光子の状態

式(4.6)に対応して、

$$\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \equiv a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \quad (4.21)$$

が、モード  $(\mathbf{k}, \lambda)$  について基底状態  $|0\rangle_{\mathbf{k}\lambda}$  からの励起のレベルを表す演算子になっている。励起1レベルのエネルギーが  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  であること、光量子に関する Einstein の関係式で1光子あたりのエネルギーが  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  であることから、(4.21) の  $\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda}$  をモード  $(\mathbf{k}, \lambda)$  の光子数演算子 (photon number operator) と考えることができる。

(4.9) に対応して、モード  $(\mathbf{k}, \lambda)$  の光子数が  $n_{\mathbf{k}\lambda}$  であるような (4.19) の固有関数が存在する。  $\{\dots_\alpha\}$  という記号で、 $\alpha$  という指数に対応する要素の集合を表すことにすると、このような状態は  $|\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}\rangle$  と表される。(4.9) より、

数状態

$$|\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}\rangle = \left[ \prod_{\mathbf{k}\lambda} \frac{(a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}\lambda}}}{\sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}!}} \right] |0\rangle \quad (4.22)$$

と書くことができるこのような状態を数状態 (number state) と呼ぶ。

数状態のエネルギー期待値は

$$\langle \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} | \hat{H} | \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.23)$$

である。ただし、多モードの状態については、異なる固有値を持つ固有状態の重ね合わせであるため、全体として固有状態ではなくなっている。一方、電場の期待値を取ると、(4.20) より、

$$\langle \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} | \hat{\mathbf{E}} | \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} \rangle = -\langle \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} | (\partial\hat{\mathbf{A}}/\partial t) | \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} \rangle = 0 \quad (4.24)$$

となり、電場の期待値はゼロとなる。これは時間平均でゼロになった、というわけではない、どのような短時間の測定であっても、多数回の測定平均はゼロになる。これは、磁場も同様である。一方、電場のゆらぎの方は

$$\langle \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} | \hat{\mathbf{E}}^2 | \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_0 V} \left( n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \langle \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} | H | \{n_{\mathbf{k}\lambda}\} \rangle \quad (4.25)$$

となり、ゼロではない。更に、光子数がゼロであっても各モードに、 $\hbar\omega_{\mathbf{k}}/(2\epsilon_0 V)$  だけのゆらぎが残っている。これを電磁場の**ゼロ点振動** (zero-point motion) という。これはもちろん、(4.23) のエネルギーの表式での 1/2 の定数に対応している。後述の光子の自然放出には極めて重要な性質であり、自由な電磁場について紙数を割いているのも主にこれを明記するためである。

以上の数状態の性質は、光子数が決まったエネルギー固有状態において、複数光子の振動電磁場をコヒーレントに重ね合わせて古典的な描像にあるような振動電磁場を得ることが困難であることを示している。

これに対して、数状態を重ね合わせることで、有限な電磁場期待値を持つ状態を作り出すことができる。例えば、単一モードに対する数状態 (モード指数を略して  $|n\rangle$  のように書く) を複素数  $\alpha$  をパラメーターとするガウス分布の重みで足し上げると、次のようになる。

コヒーレント状態

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \exp(\alpha a^\dagger)|0\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \quad (4.26)$$

(4.26) はコヒーレント状態 (coherent state) と呼ばれる。  $\alpha$  はコヒーレント状態を指定する複素数である。消滅演算子を作用させると、  $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$  より、

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (4.27)$$

であり、コヒーレント状態はこの  $\alpha$  を固有値とする消滅演算子の固有状態である。コヒーレント状態が、無限の数状態の重ね合わせであり、その中の単光子に対して量子力学的な「測定」を行っても全体の状態が収縮して変化することがないと解釈することができる。この状態に対して光子数測定を行ったとすると、  $n$  個の光子を検出する確率は、

$$P(n) = \langle n|\alpha\rangle = \frac{e^{-|\alpha|^2} |\alpha|^{2n}}{n!} \quad (4.28)$$

で、ポアソン分布となる。この複素数  $\alpha$  を  $\alpha = |\alpha|e^{i\phi}$  と振幅と位相に分けて書き、電場、磁場の期待値を取ると、

$$\langle\alpha|\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)|\alpha\rangle = -\sqrt{\frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\epsilon_0 V}}|\alpha|e_{\mathbf{k}\lambda}\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t + \phi), \quad (4.29a)$$

$$\langle\alpha|\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)|\alpha\rangle = -\sqrt{\frac{2\hbar}{\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V}}|\alpha|\mathbf{k}\times e_{\mathbf{k}\lambda}\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t + \phi) \quad (4.29b)$$

となって、古典的な振動電磁場が実現していることがわかる。

### 4.1.3 二準位系の代表的光学プロセス

2つの量子状態から成る二準位系 (two-level system) は、量子情報では量子ビット (qubit) と呼ばれ、最も基本的な量子系である。図 4.1 のように、  $(|a\rangle, |b\rangle)$  というエネルギー固有値 ( $E_a, E_b$ ) を持つ 2 状態から成る二準位系を考える。基底としてこれらの固有状態

$$\mathcal{H}_0|a\rangle = E_a|a\rangle, \quad \mathcal{H}_0|b\rangle = E_b|b\rangle \quad (4.30)$$

を使って、一般的な 2 準位系の状態を

$$\psi(t) = c_a(t)e^{-E_a t/\hbar}|a\rangle + c_b(t)e^{-E_b t/\hbar}|b\rangle \quad (4.31)$$

と表すことができる。

図 4.1 は、この二準位系と電磁場との相互作用の代表的な 3 つの過程について示した。(a) は光子のエネルギーを電子が吸収して  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  の遷移を起こす、光吸収 (optical absorption)、(b) は、  $|b\rangle$  に励起された電子が  $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$

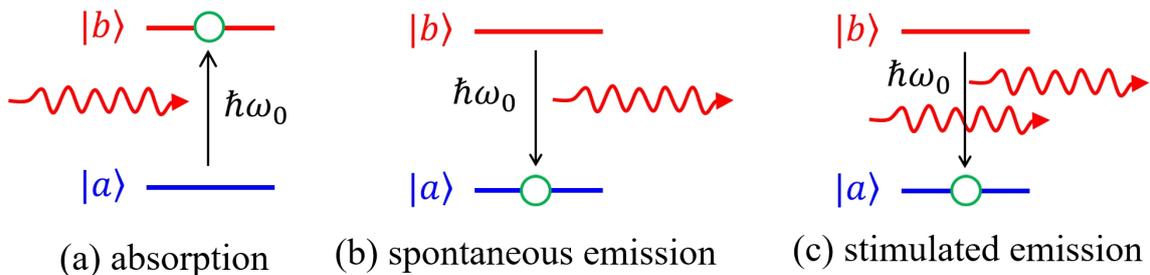


図 4.1 二準位系の光応答における 3 つの基本的プロセス。(a) 光吸収、(b) 光子自然放出、(c) 光子誘導放出

の遷移を起こして、電磁場へ光子を放出する自然放出 (spontaneous emission), (c) は、二準位のエネルギー差に相当する光子が存在する状態で、 $|b\rangle$  に励起された電子が  $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$  の遷移を起こし、飛来した光子とコヒーレントな光子を放出する誘導放出 (stimulated emission) である。電磁場を含む系のハミルトニアンをベクトルポテンシャルを  $\mathbf{A}$  として非相対論近似で

$$\mathcal{H}_{\text{op}} = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

と書く。 $\mathbf{A}^2$  の項は小さいとして落とし、摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}'$  を

$$\mathcal{H}_{\text{op}} \approx \mathcal{H}_0 + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (4.33)$$

と定義する。また、簡単のため摂動ハミルトニアンに対角項はない

$$\langle a | \mathcal{H}' | a \rangle = \langle b | \mathcal{H}' | b \rangle = 0 \quad (4.34)$$

とする。

平面波的な電磁場がこの二準位系に印可されている場合を考え、Coulomb ゲージで

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e}_p \cos(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (4.35)$$

と書くと、これは、前節で、(4.29) で見たように、コヒーレント状態の光子が二準位系に飛来している状況を考えていることになる。摂動ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}' = \frac{eA_0}{m} \mathbf{e}_p \cdot \hat{\mathbf{p}} \cos(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (4.36)$$

となる。この近似が、双極子近似 (dipole approximation) と呼ばれるものであることを見ておこう。 $\mathcal{H}'$  による  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  の遷移要素  $\langle b | \mathcal{H}' | a \rangle$  は  $\mathbf{A} = A \mathbf{e}_p$  と書いて

$$\frac{eA}{m} \mathbf{e}_p \cdot \langle b | \hat{\mathbf{p}} | a \rangle = \frac{eA}{m} \langle b | \mathbf{e}_p \cdot \frac{m}{i\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \mathcal{H}_0] | a \rangle = \frac{iA}{\hbar} (E_b - E_a) \mathbf{e}_p \cdot \langle b | (-e)\hat{\mathbf{r}} | a \rangle \quad (4.37)$$

となり、最後の項が、電気双極子モーメント演算子による遷移行列要素であることから、このような摂動ハミルトニアンによる遷移を双極子遷移と呼んでいる。

(4.30) を時間発展を記述する Schrödinger 方程式  $i\hbar \partial \psi / \partial t = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}') \psi$  へ代入すると、

$$i\hbar \left[ \frac{dc_a}{dt} |a\rangle e^{-iE_a t/\hbar} + \frac{dc_b}{dt} |b\rangle e^{-iE_b t/\hbar} \right] = c_a \mathcal{H}' |a\rangle e^{-iE_a t/\hbar} + c_b \mathcal{H}' |b\rangle e^{-iE_b t/\hbar} \quad (4.38)$$

である。左から、 $\langle a |$  および  $\langle b |$  を作用させることで次の  $(c_a, c_b)$  に対する連立微分方程式になる。

$$\begin{cases} \frac{dc_a}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_b \langle a | \mathcal{H}' | b \rangle e^{-i\omega_0 t}, \\ \frac{dc_b}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_a \langle b | \mathcal{H}' | a \rangle e^{i\omega_0 t}, \end{cases} \quad \omega_0 \equiv \frac{E_b - E_a}{\hbar}. \quad (4.39)$$

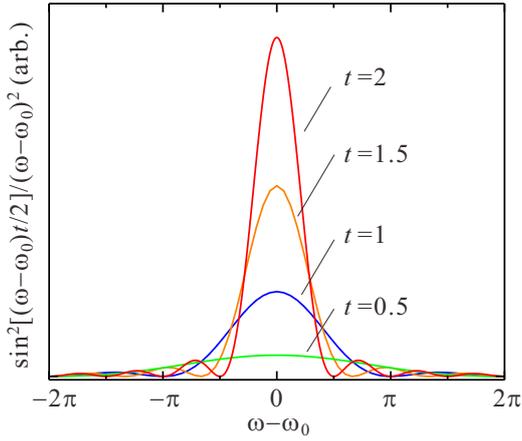
#### 4.1.4 光吸収・放出

まず (a) の光吸収過程を考える。初期条件として基底状態に電子がいる  $c_a(0) = 1$ ,  $c_b(0) = 0$  を考え、最初の近似解として最も粗い  $c_a^{(1)}(t) = 1$  を出発点として逐次代入することで近似解を得ることができる。

$$\begin{aligned} c_a^{(1)}(t) &= 1, \\ c_b^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle b | \mathcal{H}' | a \rangle (t') e^{i\omega_0 t'} dt', \end{aligned} \quad (4.40a)$$

$$c_a^{(2)}(t) = 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \langle a | \mathcal{H}' | b \rangle (t') e^{-i\omega_0 t'} \left[ \int_0^{t'} dt'' \langle b | \mathcal{H}' | a \rangle (t'') e^{i\omega_0 t''} \right]. \quad (4.40b)$$

$\langle b | \mathcal{H}' | a \rangle (t)$  は、 $\langle b | \mathcal{H}' | a \rangle$  が時間  $t$  の関数であることを明記したものである。



$\langle b | \mathcal{H}' | a \rangle(t)$  を考える上で、摂動ハミルトニアン (4.36) より光子の波数  $k_p$  の項を落とす。これは、以下のような考察による。電子波数が  $0 \rightarrow k_e$  と変化して運動エネルギーが  $\hbar^2 k_e^2 / 2m_0$  増加する過程を考え、このエネルギー増加と光子のエネルギー  $\hbar\omega_p$  が等しかったとすると、これを与える光子波数を  $k_p$  として、 $k_e = \sqrt{2k_{ec}k_p}$  である。ここで、 $k_{ec} = m_0c/\hbar$  で、これは、電子静止質量  $m_0$  と光速  $c$  の積で、非常に大きな運動量を表しており、 $k_e \gg k_p$  となり、光子の運動量の寄与は無視して良い事を示している。

そこで、

$$V_{ba} \equiv \langle b | \frac{eA_0}{m} \mathbf{e}_p \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle \quad (4.41)$$

とすると、(4.40a) を使って

$$\begin{aligned} c_b(t) &\simeq -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \int_0^t dt' \cos \omega t' e^{i\omega_0 t'} = -\frac{V_{ba}}{2\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right] \\ &\simeq -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)t/2]}{\omega_0 - \omega} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} \end{aligned} \quad (4.42)$$

であるから、時刻  $t = 0$  から振動電磁場を加えて、時刻  $t$  に  $|a\rangle$  から  $|b\rangle$  へ励起されている確率は、

$$P_b(t) = |c_b(t)|^2 \simeq \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2 (t/2)^2} t \quad (4.43)$$

となる。最後の  $t/2$  の前についている因子  $\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]/(\omega_0 - \omega)^2 (t/2)^2$  が、 $t \rightarrow \infty$  で  $\pi\delta(\omega - \omega_0)$  になることは良く知られており、実際、被積分部分をプロットしてみると、上の図のように、 $t$  の増加に伴い、 $\omega - \omega_0 = 0$  に高く鋭いピークが成長する様子がわかる。この因子はすなわち光吸収に伴うエネルギー保存を表している。

以上の光吸収過程に対して、初期条件を  $c_b(0) = 1$ ,  $c_a(0) = 0$  すなわち  $|b\rangle$  に励起された状態を出発点に取り、 $\omega$  の光子が飛来している状況を考えて、光吸収とは全く逆の過程で  $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$  の遷移が生じ、電磁場に光子が放出されることがわかる。またこの放出光子は、すでに存在しているコヒーレント状態にコヒーレントな光子を付け加える形で行われる [11]。これが、(c) の誘導放出過程である。

では、光子が存在しない電磁場の環境での過程である、(b) の自然放出はどう考えれば良いか？ 4.1.1 節で見たように、光子数がゼロの真空状態でも、各モードに対して電磁場の量子揺らぎが存在する。自然放出では、この電磁場のゼロ点揺らぎによって「誘導」され、光子が放出される。多くの電子機器からの半導体の (レーザー光以外の) 発光は、この自然放出によるものであり、そういう意味では、ディスプレイなどに向かっている時、我々はまさにゼロ点量子揺らぎによる光を目にしていることになる。

### 4.1.5 ラビ振動

摂動項  $V_{ba} \cos(\omega t)$  は、 $\cos$  部分を  $(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2$  と複素平面上で  $\pm\omega$  の角振動数で回転する項にわけることができる。このうち、前節でも見たように、状態遷移に関係するのは、 $\omega \sim \omega_0$  の成分であり、 $-\omega$  で回転している項は、 $\omega_0$  とは大きく周波数が違うため無視できる。すなわち、

$$\langle a | \mathcal{H}' | b \rangle = \frac{V_{ab}}{2} e^{i\omega t} \quad (4.44)$$

と近似する。このような近似を回転波近似 (rotation wave approximation) と呼ぶ。この場合は、連立微分方程式は、

$$\begin{cases} \frac{dc_a}{dt} = -\frac{i}{2\hbar} c_b V_{ab} e^{-i(\omega_0 - \omega)t}, \\ \frac{dc_b}{dt} = -\frac{i}{2\hbar} c_a V_{ba} e^{i(\omega_0 - \omega)t}. \end{cases} \quad (4.45)$$

となり、これは、

$$\frac{d^2 c_b}{dt^2} + i(\omega - \omega_0) \frac{dc_a}{dt} + \frac{|V_{ab}|^2}{(2\hbar)^2} = 0 \quad (4.46)$$

という単変数微分方程式にできるため、容易に解くことができ、解として

$$c_b(t) = c_+ e^{i\lambda_+ t} + c_- e^{i\lambda_- t}, \quad \lambda_{\pm} \equiv \frac{1}{2}(\delta \pm \sqrt{\delta^2 + |V_{ab}|^2/\hbar^2}), \quad \delta \equiv \omega_0 - \omega \quad (4.47)$$

が得られる。初期条件  $|c_a(0)| = 1$ ,  $c_b(0) = 0$  を与えると、

$$\begin{cases} c_b(t) = \frac{i|V_{ab}|}{\omega_R \hbar} e^{i\delta t/2} \sin(\omega_R t/2), \\ c_a(t) = e^{i\delta t/2} \left[ \cos\left(\frac{\omega_R t}{2}\right) - i \frac{\delta}{\omega_R} \sin\left(\frac{\omega_R t}{2}\right) \right] \end{cases} \quad (4.48a)$$

$$(4.48b)$$

が得られる。ただし、

$$\omega_R \equiv \sqrt{\delta^2 + |V_{ab}|^2/\hbar^2} \quad (4.49)$$

である。

このように、二準位のエネルギー差に近い電磁波の照射によって二準位間に生じる振動現象を**ラビ振動** (Rabi oscillation), (4.49) はラビ振動数 (Rabi frequency) と呼ばれる。エネルギー差に同調させた場合、 $\delta = 0$  としてみればわかるように、ラビ振動の周波数は照射電磁波の振幅に比例する。固体中の様々な情報を得るための各種共鳴現象や、量子情報操作など多くの場面で広く使用されている現象である。

#### 4.1.6 振動子強度、選択則

本章冒頭で考えた 1 次元調和振動子では、(4.2), (4.4) より

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_h}} (a + a^\dagger) \quad (4.50)$$

と書くことができる。これより、今、 $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  の遷移に相当する (4.37) の双極子遷移確率要素部分は

$$\langle 1|(-e)\hat{x}|0\rangle = -e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_h}} \equiv \mu_{10} \quad (4.51)$$

である。 $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  の双極子遷移の起こりやすさを示すのは、この遷移双極子モーメント

$$\boldsymbol{\mu}_{ba} \equiv \langle b|(-e)\hat{\mathbf{r}}|a\rangle \quad (4.52)$$

である。そこで、その大きさを表すための「単位」として、上記 1 次元調和振動子で  $\omega_h = (E_b - E_a)/\hbar$  と取ってエネルギー差をそろえ、その時の  $\mu_{10}$  を使うことにする。遷移確率は絶対値の 2 乗となることから、振動子強度 (oscillator strength) を、

$$f_{ba} = \frac{|\mu_{ba}|^2}{|\mu_{10}|^2} = \frac{2m\omega_{ba}}{e^2\hbar} |\mu_{ba}|^2 \quad (4.53)$$

と定義する。慣習的に  $f$  という文字を使うことが多く、 $f$  値とも呼ばれる。

終状態  $b$  が複数ある場合、系の可能なすべての状態を、この  $b$  を状態の指数に転用すると、 $f$  値には、

$$\sum_b f_{ba} = 1 \quad (4.54)$$

という総和則 (sum rule) が存在する。 $N$  個の電子系であれば、右辺は  $N$  になる。

また、系が多数の 1 次元的な方向性を持つ振動子型で、その向きがランダムになっている場合、有効な遷移双極子モーメント  $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle$  は平均を取り、 $\mu_{ba}/3$  となる。この時は、振動子強度を

$$f'_{ba} = \frac{2m\omega_{ba}}{3e^2\hbar} |\mu_{ba}|^2 \quad (4.55)$$

とする。

系が空間反転対称性を持っているとすると、この系のハミルトニアン固有関数は空間反転操作に対する偶奇性(パリティ)を持つ。すなわち、 $\phi_n(\mathbf{r})$  が固有関数であるとすると、

$$\phi_n(-\mathbf{r}) = \pm\phi_n(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

である。+が偶パリティ、-が奇パリティである。この時、(4.52)は $\mathbf{r}$ が奇パリティであることから、 $|a\rangle, |b\rangle$ が同一のパリティを持っている場合、積分によって $\mu_{ba}$ はゼロになり、双極子遷移は禁止される。このように、対称性や量子数などの条件により、遷移の可・不可を決めるルールを選択則(selection rule)という。

## 4.2 光応答とバンド間遷移

最も簡単な2準位系で見てきた光応答現象について、基底状態も励起状態も結晶空間に広がった状態であるような、固体の電子状態の光応答へ議論を進展させよう。

### 4.2.1 バンド間光吸収

物質は様々な形で電磁波を吸収する。自由キャリア吸収、不純物吸収、格子振動吸収など多くの種類があるが、半導体光デバイス等で使用されているものは主にバンド間の吸収である。そこでバンド間吸収について基礎的なことを見ておこう。

簡単のため $z$ 方向に進む直線偏光平面電磁波をベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を使って

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (4.57)$$

と表す。波数 $\mathbf{k}_p$ は $(0, 0, k_p)$ 、 $\mathbf{e}$ は偏光ベクトルで $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ と置く。電場 $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ 、磁場 $\mathbf{H} = \mu^{-1}\text{rot}\mathbf{A}$ ( $\mu$ は媒質透磁率)より、エネルギー密度流(Poyntingベクトル)は

$$\mathbf{I} = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle = \frac{\epsilon_0 c \bar{n} \omega^2 A_0^2}{2} \mathbf{e}_z \quad (4.58)$$

となる。 $\bar{n}$ は屈折率(媒質中光速を $c' = 1/\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_0 \mu_1 \mu_0}$ ( $\epsilon_1, \mu_1$ :媒質の比誘電率, 比透磁率)として $\bar{n} = c/c' = \sqrt{\epsilon_1 \mu_1}$ )、 $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$ である。物質の光吸収により $|\mathbf{I}|$ は $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$ と指数関数的に減衰し、この $\alpha$ が吸収係数で

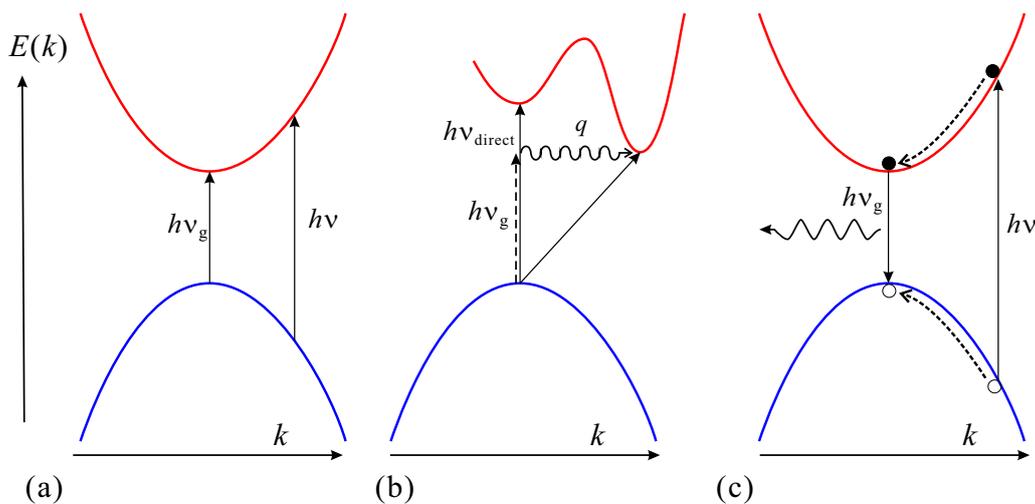


図 4.2 電子のバンド間遷移に伴う光応答現象の例を示した。(a) 直接遷移光吸収、(b) 間接遷移光吸収、(c) 光で励起された電子正孔対が再結合により発光するフォトルミネッセンス。

ある。この定義より、 $\alpha = -dI/Idz = -dI/Ic'dt$ 、そこで光子の単位時間単位体積あたりの平均吸収個数を  $W$  とすると  $I$  の減少割合は  $\hbar\omega W$  であるから、

$$\alpha = \frac{\hbar\omega W}{I} = \frac{2\hbar\omega W}{\epsilon_0 c \bar{n} \omega^2 A_0^2}. \quad (4.59)$$

光吸収機構の内、価電子帯の電子が光子を吸収して伝導帯に励起されるものを基礎吸収と呼び、ちょうどバンドギャップに相当するエネルギーより上で吸収が生じる。このバンドギャップ直上の吸収をバンド端吸収という。ハミルトニアン  $\mathcal{H} = (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2/2m_0 + V(\mathbf{r})$  で、 $\mathbf{A}$  を摂動として扱い  $\mathbf{A}^2$  の項を無視して、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + (e/m_0)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  とする。伝導帯と価電子帯のプロッホ関数をそれぞれ  $|c\mathbf{k}\rangle = u_{c\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ 、 $|v\mathbf{k}\rangle = u_{v\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  書くと、摂動項による価電子-伝導電子の単位体積当たり遷移確率  $W_{vc}$  はフェルミの黄金則近似で

$$W_{vc} = \frac{2\pi e}{\hbar m_0} |\langle c\mathbf{k} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | v\mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}') - \hbar\omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar m_0^2} A_0^2 |M|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}') - \hbar\omega), \quad (4.60)$$

$$\begin{aligned} M &= \int_V \frac{d^3r}{V} e^{i(\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_l e^{i(\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l}}{V} \int_{\Omega} d^3r u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{N}{V} \delta_{\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}} \int_{\Omega} d^3r u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.61)$$

となる。 $l$  は格子点の指数、 $V$  は系の、 $\Omega$  は単位胞の体積であり、 $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトル、 $\mathbf{k}_p$  は光子運動量、 $N$  は系中の格子点数で  $N\Omega = V$  である。

(4.61) では、光子の電磁場による電子の直接的励起を考えた。このような遷移を直接遷移と呼ぶ。直接遷移による基礎吸収が生じる条件は  $\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$  であるが、バンドギャップ、有効質量、格子定数の一般的な値から、 $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  である。また、ここで考える双極子遷移の範囲内では  $\mathbf{k}_p$  を無視して  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  として差し支えない。 $u_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 、 $u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は異なる固有値に属し直交しているから、(4.61) の  $\hbar\mathbf{k}'$  の項は消え、

$$M = \int_{\Omega} \frac{d^3r}{\Omega} u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.62)$$

(4.59)、(4.62) より、 $M$  の  $\mathbf{k}$  依存性が小さいとすると、直接遷移による吸収係数の表式

$$\alpha_{da} = \frac{\pi e^2}{\bar{n} \epsilon_0 \omega c m_0^2} |M|^2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (4.63)$$

が得られる。項の後半の  $\mathbf{k}$  の和の部分を結合状態密度という。これを  $J_{cv}(\hbar\omega)$ 、 $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$  を  $E_{cv}(\mathbf{k})$  と書くと、 $\mathbf{k}$  の和を積分にして

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (4.64)$$

$\mathbf{k}$  空間での積分を等エネルギー面上での面積要素  $dS$  とエネルギー  $E_{cv}$  での積分に変数変換する。等エネルギー面に垂直な  $k$  成分を  $k_{\perp}$  と書くと、

$$\begin{aligned} d^3k &= dS dk_{\perp} = dS \frac{dk_{\perp}}{dE_{cv}} dE_{cv} = dS |\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}|^{-1} dE_{cv}, \\ \therefore J_{cv}(\hbar\omega) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})|_{E_{cv}=\hbar\omega}}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

以上より (4.65) の被積分関数分母が 0 となる点は吸収の特異点となる。今、図??(a) のような直接ギャップ型と呼ばれる半導体を考え、 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  で  $E_{cv} = E_g$ 、 $\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv} = \mathbf{0}$  とする。 $E_{cv}$  を  $\mathbf{k}_0$  の周りで展開し、1 次の項がゼロであるから、2 次まで取ると、

$$E_{cv}(\mathbf{k}) = E_g + \sum_i \frac{\hbar^2}{2\xi_i} (k_i - k_{i0})^2. \quad (4.66)$$

簡単のため、 $\xi_i > 0 (i = 1, 2, 3)$  とする。変数変換  $(\hbar/(2\xi_i)^{1/2})(k_i - k_{i0}) = s_i$  を行くと、

$$E_{cv} = E_g + \sum_i s_i^2 \equiv E_g + s^2, \quad d^3k = \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} ds_1 ds_2 ds_3,$$

また、 $|\nabla_{\mathbf{s}} E_{cv}| = 2s$  であるから、 $\mathbf{s}$  空間でも同様に等エネルギー面上の積分を考え、

$$J_{cv} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} \int \frac{dS}{2s} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_r^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (4.67)$$

最後の変形は、図??(a) のような直接遷移型で電子、正孔のバンド端有効質量が等方的 (球対称) な場合を考え、等方的  $\xi_i$  を  $m_r$  と置いたもので、 $m_r^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$  よりこれは換算質量である。(4.67) は結局、3次元  $\mathbf{k}$  空間で状態を数え上げたもので (2.14) の3次元状態密度を再計算したに過ぎない。この場合は、直接遷移による吸収係数の表式 (4.63) より、次が得られる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{e^2(2m_r)^{3/2}|M|^2}{2\pi\epsilon_0 m_0^2 \bar{n}\omega \hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (4.68)$$

この内、結合状態密度を除いて遷移の強さを表す  $|M|^2/\omega$  を無次元化した

$$f_{vc} = \frac{2|M|^2}{m_0\hbar\omega} \quad (4.69)$$

が、(4.53) の振動子強度に相当するものである。

## 付録 4A : 誘導放出, 自然放出のレート

多数の状態  $a, b$  (これらは、すべて同一とする) の二準位系が、振動数  $\omega$  に対するエネルギー密度スペクトル  $U(\omega)$  の電磁場中にあるとする。各二準位系間の直接の相互作用はなく、電磁場と二準位系は熱平衡にあるとする。電磁場としては、Planck の輻射公式で表されるようなエネルギー分布を持ち、全方位に運動量が分布しているものを考えることになる。光の吸収レート (単位時間に対する頻度) は、電場振幅が  $E_0 = \omega A_0$  として、(4.37) より、 $\omega \sim \omega_0$  とすると、

$$|\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle| = |E_0 \mathbf{e}_p \cdot \langle b|(-e)\hat{\mathbf{r}}|a\rangle| = |E_0 \mathbf{e}_p \cdot \boldsymbol{\mu}_{ba}|. \quad (4A.1)$$

(4.43) より、光子の吸収確率は、上式の2乗に比例する。これは、 $E_0^2$ 、したがってスペクトル  $U$  に比例すると考えられるから、吸収レート  $W_{ba}$  はその係数を  $B_{ba}$  として

$$W_{ba} = B_{ba}U(\omega) \quad (4A.2)$$

と書ける。これに対して、光子の放出レートを、 $U$  に依存しない自然放出と、 $U$  に比例する誘導放出があるため、

$$W_{ab} = A + B_{ab}U(\omega) \quad (4A.3)$$

と書いてみる。4.1.4 節で述べたように、光吸収と誘導放出は逆過程の関係にあるため、

$$B_{ba} = B_{ab} \equiv B \quad (4A.4)$$

とする。 $E_b - E_a = \hbar\omega$  と置き、 $a, b$  状態の二準位系の数をそれぞれ  $N_a, N_b$  と置くと、

$$N_b = N_a \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (4A.5)$$

である。また、全体が平衡であることから、放出・吸収の時間当たりイベント数は等しい。

$$BUN_a = (A + BU)N_b \quad (4A.6)$$

以上から、次の  $U(\omega)$  の表式が得られる。

$$U(\omega) = \frac{A}{B} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (4A.7)$$

これと、Planck の輻射公式

$$U(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (4A.8)$$

が一致することを要請すると,

$$\frac{A}{B} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \quad (4A.9)$$

である. これらの係数  $A$ ,  $B$  を **Einstein** の **A** 係数, **B** 係数 と呼ぶ.

遷移確率 (4.43) を考えた際, 単一のエネルギー  $\hbar\omega$  を持つ光子を考えたが<sup>3</sup>, 今度は, 電磁波が<sup>3</sup>  $\omega_0$  の周りに  $\delta\omega$  の幅で分布していると考え. (4A.8) のように分布を持つ光子場を考える.  $\omega_0$  付近の電場の振幅を  $E_0$  とし, エネルギー密度を  $\epsilon_0 E_0^2/2$  とすると<sup>2</sup>,

$$\epsilon_0 \frac{E_0^2}{2} = \int_{\omega_0 - \delta\omega/2}^{\omega_0 + \delta\omega/2} U(\omega) d\omega. \quad (4A.10)$$

また, 方向での平均を考えると,

$$\langle |\boldsymbol{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{e}_p|^2 \rangle = \langle \mu_{12}^2 \cos^2 \theta \rangle = \frac{\mu_{12}^2}{3}. \quad (4A.11)$$

改めて, 遷移確率 (4.43) を

$$|c_b(t)|^2 \simeq \frac{|\boldsymbol{\mu}_{ab}|^2}{3\hbar^2} \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\omega_0 - \delta\omega/2}^{\omega_0 + \delta\omega/2} U(\omega) \frac{\sin^2[(\omega - \omega_0)t/2]}{(\omega - \omega_0)^2} d\omega \approx \frac{\pi\mu_{ab}^2}{3\epsilon_0\hbar^2} U(\omega_0)t \quad (4A.12)$$

と近似する. 最後の積分は,  $U$  が緩やかな分布だとして積分の外に出し,  $\delta\omega$  区間の積分を無限積分で代用している. また,  $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \sin^2 \lambda x / \lambda x^2 = \pi \delta(x)$  を用いた. 単位時間当たりの遷移確率は,  $|c_b(t)|^2/t$  で求められるので, 以上から, B 係数が

$$B = \frac{\pi\mu_{ab}^2}{3\epsilon_0\hbar^2} = \frac{\pi e^2}{6\epsilon_0 m \hbar \omega_0} f_{ba} \quad (4A.13)$$

と求められる<sup>3</sup>.

## 参考文献

- [1] N. F. Mott, “Metal-Insulator Transitions” (CRC Press, 1990); 和訳 「金属と非金属の物理」小野嘉之, 大槻東巳 (丸善, 1996).
- [2] 小野嘉之 「金属絶縁体転移」(朝倉書店, 2002).
- [3] 大槻東巳 「不規則電子系の金属-絶縁体転移」(現代物理最前線 (2) 共立出版, 2000).
- [4] 米沢富美子 「金属-非金属転移の物理」(朝倉書店, 2012).
- [5] D. Stauffer and A. Aharony, “Introduction to Percolation Theory” (2nd ed., Taylor & Francis, 2018); 和訳 「パーコレーションの基本原理解」小田垣 孝 (吉岡書店, 2001).
- [6] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [7] D. C. Reynolds, “Excitons: Their Properties and Uses” (Academic Press, 1981).
- [8] 本格的に学ぶには例えば, R. Loudon, “The Quantum Theory of Light” (3rd ed., Oxford, 2000); P. Meystre and M. Sargent III, “Elements of Quantum Optics” (Springer, 1990); 松岡正浩 「量子光学」(裳華房, 2000) など.
- [9] J. H. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91 (1905).
- [10] 太田浩一 「マクスウェル理論の基礎」(東京大学出版会, 2002).
- [11] 霜田光一 「レーザー物理入門」(岩波書店, 1983).

<sup>2</sup> 振動電磁場のエネルギーは, (4.12) より,  $\langle (\epsilon_0 E^2 + B^2/\mu_0)/2 \rangle = \epsilon_0 \langle (E^2) \rangle$  であり, 時間平均により  $\epsilon_0 E_0^2/2$  となる.

<sup>3</sup> 定義の際に角振動数スペクトル  $U(\omega)$  ではなく, 周波数スペクトル  $\rho(\nu)$  ( $2\pi\nu = \omega$ ) を使うと, 当然見かけ上  $2\pi$  の違いが生じる.