



光と物質の相互作用—VII

放射

花村 榮一

東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1988年1月29日受理)

Interaction of Light with Matter—VII

Photoemission

Eiichi HANAMURA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. 放射の多様性

物質系からの光の放射には、自然放出と誘導放出とがある。アインシュタインはこの二つの過程と光の吸収過程とのバランスを考えることによってプランクの法則を導出した。自然放出の確率をアインシュタインの A 係数と呼び、誘導放出と光吸収が光子数に比例して起こる確率を記述するのがアインシュタインの B 係数である。これは「基礎 I」で学んだとおりである¹⁾。この放射現象は多様性を極めるが、その代表例をいくつか列挙してみよう。

(i) 物質系はいつも電子の基底状態にいたのではなく、熱的に、または電磁波の照射の下で、励起状態に励起される。熔鉱炉の内部や太陽の白色の輝きは、プランクの法則に従う励起状態からの熱放射によるものである。物質系の温度が高くなるほど、高い励起状態まで熱励起され、全可視領域からの発光を含むようになると白色の輝きとなる。タングステンランプの発光も、電流で加熱されたタングステンからの熱放射である。

(ii) 原子・分子系にしる、凝縮系にしる、ある 2 準位に注目すると、熱平衡ではボルツマンの法則に従って、低いエネルギー準位により多く分布している。ところで、物質系に外部から電磁波を照射したり、電流注入などにより、注目する 2 準位間に分布の反転を作ることができる。初めは、自然放出によって生じた電磁波が、

分布反転した物質系を伝播するうちに誘導放出を伴って増幅され、ある条件を満たすと位相の揃った光としてとり出すことができる。これがレーザー発振である²⁾。レーザー光は、強度、指向性、および可干渉性に優れた光源として、光物性と非線形光学の研究には欠かせぬものである³⁾。

(iii) 他方、シンクロトロン (サイクロトロン) で光速近くまで加速された荷電粒子、とくに電子が円軌道を運動するとき、その接線方向に電磁波が放射される。これをシンクロトロン (サイクロトロン) 軌道放射という。電子速度が大きくなるほど、放射される光子のエネルギー分布は短波長側にピークをもち、X線領域唯一の連続光源でもある。さらにこの放射光は強度が大きく、指向性にすぐれ、偏光も揃った広い波長領域にわたる光源として、物質の構造解析と光物性研究のために欠くことのできない光源である⁴⁾。

(iv) 結晶中の電子励起は、並進対称性のために結晶中を伝播する素励起としてエクシトンを形成する。また、エクシトンは同じ波数ベクトルをもつ電磁波とのみ相互作用する結果、エクシトン・光子の混成波であるポラリトンとして存在し、反射スペクトルを支配する素励起を形成する。他方、エクシトンは格子を歪ませて、フォノン・エクシトン複合体を形成したり、またエクシトンが歪ませた格子場に自分自身が捕えられた、自己束縛エクシトンとして存在することもある。このエクシトン

は、格子欠陥にも強く反応して、多彩なルミネッセンス・スペクトルを示す。

以上に列挙した(i)~(iii)は、われわれが光源として利用する放射過程である。(i)の熱放射はプランクの公式で記述し尽されるし、(ii)のレーザー光の放射過程は、次号で解説する予定であるので、本号においては、(iii)のシンクロトロン軌道放射を選び、2.章で解説する。自由電子系のシンクロトロン軌道放射に対して、原子・分子および固体中の電子系の光遷移は、量子状態間の遷移である。その放射過程には、双極子放射と多重極放射があり、これを3.章で紹介する。(iv)のルミネッセンスは、励起状態についての情報を与える光物性の重要な一分野であるばかりでなく、オプトエレクトロニクスや光学デバイスにも利用されつつある興味ある分野であるので、4.章と5.章で解説する。

2. シンクロトロン軌道放射

加速される荷電粒子が放出する電磁波の性質は、古くから知られている。これは、熱放射やレーザー発振が、原子・分子や凝縮系の束縛電子の2準位間の遷移であるのに対して、自由粒子、とくに自由電子系からの発光である点が対照的である。自由荷電粒子の発光については、第一に、宇宙空間における荷電粒子の発光機構の一つとしてシンクロトロン型のものが明らかとなり、第二には巨大加速器のエネルギー損失の機構としてシンクロトロン軌道放射(synchrotron orbital radiation: SOR)が注目をあつめてきた。逆に、この発光過程は、軟X線および極端紫外線領域から、可視・赤外線領域にわたる連続スペクトルの光源として利用されつつある。たとえば、強力で良質なX線光源として、結晶の構造解析ではその格子欠陥まで解明し、蛋白質のような複雑な物質の構造解析までも可能になった。

クライストロンでは、真空中を伝播する電子の加速を増すほど、高い周波数の電磁波が放射される。同じように、シンクロトロン加速器では、電子は数 GeV まで加速されて、円型軌道を描かせるための静磁場中を運動して、強いローレンツ力を受ける。この求心加速度の結果、電子の円運動の接線方向に、この電子は数百 keV のオーダーまでの光子エネルギーをもつ電磁波を放射する。これがシンクロトロン軌道放射である⁴⁾。

図1の線型加速器Lで加速された電子パルスは、数百 MeV の運動エネルギーをもって電子シンクロトロンBに打ち込まれ、固定された円型軌道を描きながら数 GeV まで加速される。ここでは、電子ビームを曲げた

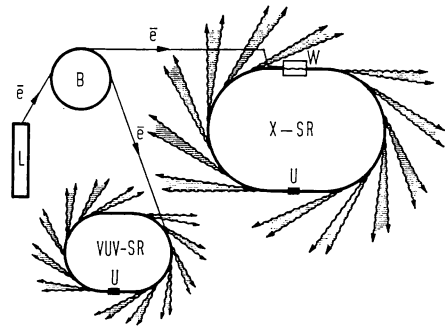


図1 シンクロトロン軌道放射(SOR)の概念図
L: 線型加速器, B: ブースター・シンクロトロン加速器, X-SR: X線ストレージ・リング, VUV-SR 真空紫外域用ストレージ・リング, 放射の様子を矢印で示す⁴⁾。

り、フォーカスさせるための磁石の部分と、電子を加速する部分とが交互に配列されている。ある望む速度まで加速された電子ビームは、図1の真空紫外ストレージ・リング(VUV-SR)または、軟X線ストレージ・リング(X-SR)に移される。ここでは、静磁場は一定に保たれている。電子は、その静磁場中を運動しながらシンクロトロン軌道放射してエネルギーを失うが、その分だけ加速部で補償されて、シンクロトロン放射を続けることができる。電子の運動エネルギーを E 、円形軌道の半径を R 、 $\gamma = E/mc^2$ とすると、1周あたりのエネルギー損失がSORの放射エネルギーに等しく

$$\delta E = (4\pi e^2/3R)\gamma^4 = 8.8[E[\text{GeV}]^4/R[\text{m}]] \quad [\text{keV}]$$

となる。東大核研のSORでは $\delta E \approx 20$ [keV] で、 E の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の程度である。その分は1周に1回の高周波加速で補われる。

電子の加速度の方向 $\dot{\mathbf{v}}$ と観測方向 \mathbf{n} とのなす角を θ とすると、 R_0 だけ離れた点での電場は

$$\mathbf{E} = (e/c^2 R_0)(\dot{\mathbf{v}} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}$$

と与えられる⁵⁾。したがって、低速電子 $\beta \equiv v/c \ll 1$ のとき、または電子に固定した座標系では、図2(a)に示すように放射強度は $\sin^2\theta$ に比例する。すなわち、加速度の方向と、それに対向する方向には放射はなく、O-line と呼ぶ。静止座標系での角 θ と電子に固定した座標系での角 θ' との間には、 $\gamma \equiv 1/\sqrt{1-\beta^2} \equiv E/mc^2$ として、

$$\sin \theta' = \sin \theta / \gamma (1 - \beta \cos \theta)$$

の関係がある。 $\gamma \gg 1$ の高速電子に対しては、 $\theta' \ll 1$ なら、 $\theta \ll 1$ となり、また、 $\theta' \sim \pi/2$ なら、 $\theta \sim \gamma^{-1}$ となる。図2(b)に示すように、静止座標系でみると z 軸のまわり $\theta \sim \gamma^{-1}$ のコーンの内部に放射される。すなわち、

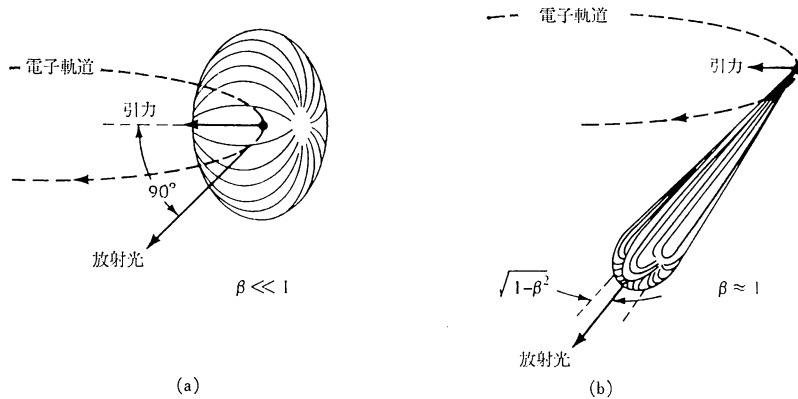


図2 シンクロトロン放射 (SOR) 強度の角度依存性
 (a) $\beta = v/c \ll 1$ の低速電子または電子とともに動く座標系上の角度依存性, (b) $\beta = v/c \approx 1$ のときの電子から放射される SOR 強度の角度分布を静止座標系で見る。

$\theta \sim \gamma^{-1} = 1.76/E$ [GeV] [分]の針より鋭い, ごく細い方向に放射される。

放射強度の波長分布は, 臨界波長⁶⁾

$$\lambda_c \equiv 4\pi R / (3\gamma^3) = 5.59 R [\text{m}] / (E [\text{GeV}])^3 \quad [\text{\AA}]$$

より長波長側に分布し, 分布強度のピークは $\lambda_p = 2.4 \lambda_c$ にある。図3に示すように, 分布強度は短波長側は指数関数的に急減し, 長波長側は $(\lambda_c/\lambda)^{2/3}$ に比例してなだらかに減少する。放射光の偏光特性と角度分布をハンブルグの SOR を例にとってみると, 図4に示すように, とくに高エネルギーの光に対しては 0.1 mrad の方向に鋭い偏光を示すことがわかる。すなわち放射光は, シンクロトロン軌道面内に分極していることを示す。

これらの SOR 光を用いた固体光物性の研究や構造解析の研究の紹介は紙面の都合で割愛するが, 興味ある読者は文献7)と8)を参照されたい。

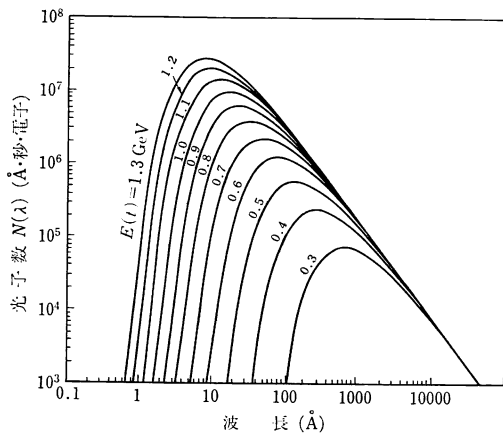


図3 一電子・波長幅 1 Å・毎秒当り放射される光子数の波長依存性
 $E(t)$: 電子の運動エネルギー

3. 双極子放射と多重極放射⁹⁾

自由荷電粒子の加速過程からの放射は 2.章で述べたように, 全て古典論で取り扱えた。これに対して, 原子・分子や結晶の電子系からの放射は, その量子状態間

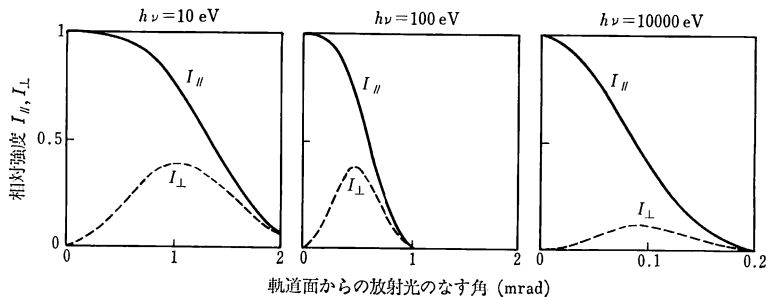


図4 半径 12.12 m の円形軌道上を運動エネルギー $E = 3.5$ GeV で運動する電子の放射する光強度の角度分布
 角度は軌道面からの傾き角. I_{\parallel} と I_{\perp} は電場ベクトルの軌道面に平行成分と垂直成分の強度

の遷移を伴うので、電子系を量子論で記述せねばならない。原子・分子の構成要素としての質量 m , 電荷 $-e$ をもつ電子と、ベクトル・ポテンシャル \mathbf{A} で記述される電磁場との相互作用は、

$$H' = (e/mc)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + (e^2/2mc^2)\mathbf{A}^2 \quad (1)$$

で与えられる。 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ は電子の運動量演算子である。多くの場合には、(1)式の第一項による摂動論の第一近似を考慮すれば十分である。さらに、電磁場を量子化して、波数ベクトル \mathbf{k} , 偏極 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\alpha}$ をもつ光子の消滅(生成)演算子 $b_{\mathbf{k}\alpha}(b_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger)$ を導入すると、ベクトル・ポテンシャルは次のように記述できる。

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{(\hbar c/kV)} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\alpha} [b_{\mathbf{k}\alpha} \exp i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t\} + b_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger \exp \{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}]$$

電子と電磁場との相互作用 H' が動かないときの電子系 (a, b, c, \dots) と電磁場の固有状態 $\{N_{\mathbf{k}}\}$ の間の遷移として、光吸収と光放射の過程を記述する。励起状態 $|b\rangle$ から光子 ($\mathbf{k}, \hbar c k$) を放射して $|a\rangle$ 準位に遷移する行列要素は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} &\langle N_{\mathbf{k}+1}, a | H' | N_{\mathbf{k}}, b \rangle \\ &= (e/mc) \sqrt{(\hbar c/kV)(N_{\mathbf{k}}+1)} \int u_a^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad \cdot \mathbf{p} u_b d\mathbf{r} \times \exp \{i(E_a - E_b + \hbar\omega)t/\hbar\} \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、 $N_{\mathbf{k}}$ は光子 \mathbf{k} の体積 V 中での数である。(2)式の積分は

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \int u_a^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} u_b d\mathbf{r} \\ &= \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \langle a | (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots) \mathbf{p} | b \rangle \quad (3) \end{aligned}$$

と展開できる。第一項が有限のとき、電気双極子許容遷移といい、 $\langle a | \mathbf{p} | b \rangle = im\omega_{ab} \langle a | \mathbf{r} | b \rangle$ の関係式を用いて書き直すと

$$i(m\omega_{ba}/\hbar e) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \langle a | -e\mathbf{r} | b \rangle$$

この行列要素は電子のもつ電気双極子 ($-e\mathbf{r}$) によって $|b\rangle$ 準位から $|a\rangle$ 準位へ遷移することを意味する。選択則は両準位の方位量子数 l_a, l_b と磁気量子数 m_a, m_b に対して、 $|l_a - l_b| = 1$, $|m_b - m_a| = 1$ or 0 である。この条件が満たされないときには、電気双極子放射は起こりえない。この場合には、(3)式の展開の第二項以下を考慮したもっと一般的な型の放出によって起こる。展開の第二項の行列要素は

$$M = -i \langle a | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}) | b \rangle$$

に比例する。座標系の y 軸をベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ の方向に、 x 軸をベクトル \mathbf{k}_α 方向にとると、行列要素 M は、

$$M_x = -\hbar k \left\langle a \left| x \frac{\partial}{\partial y} \right| b \right\rangle$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar k}{2} \left\{ \left\langle a \left| x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right| b \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle a \left| x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right| b \right\rangle \right\} \\ &= -(km/2)\omega_{ba} \langle a | xy | b \rangle \\ &\quad - (ik/2) \langle a | L_z | b \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ と \mathbf{k} の他の方向に対しても、 (x, y, z) のサイクリックな置換えによって、行列要素 M は同様に得られる。 $l_a \neq 0$ ならば $l_b = l_a, |l_a \pm 2|$; $l_a = 0$ ならば $l_b = 2, m_b - m_a = 0, \pm 1, \pm 2$ でパリティが保存するときだけ、(4)式の第一項とそのサイクリックな置換えである $\langle a | xy | b \rangle$, $\langle a | yz | b \rangle$, $\langle a | zx | b \rangle$ が0でない。この選択則が満たされるときに、量子系が放出する放射は、電気四重極放射と呼ぶ。(4)式の第二項とそのサイクリックな置換えである $\langle a | L_z | b \rangle$, $\langle a | L_y | b \rangle$, $\langle a | L_x | b \rangle$ によって生じる放射は、磁気双極子放射と呼ばれている。

電子の拡がり α は数 \AA のオーダーである。興味ある $b \rightarrow a$ の電子遷移は可視光領域にあるとすると、波長 λ は数千 \AA のオーダーである。したがって、電気四重極遷移の行列要素は、電気双極子遷移に比して、 $ka = (2\pi/\lambda)a \sim 10^{-3}$ のオーダーだけ小さいことがわかる。磁気双極子遷移の行列要素はさらに数桁小さいことも示される。

4. 章以下の放射は最も強い電気双極子許容遷移の場合に限る。

4. 自由励起子と束縛励起子

励起子(エクシトン)は結晶の光学的性質を支配する素励起である。結晶中の電子励起は、結晶のもつ並進対称性のゆえに、構成分子から分子へと自由に伝播できる。この素励起をフレンケル励起子と呼び、芳香族の分子性結晶の光吸収スペクトルでは強い吸収線として観測されている。他方、半導体やアルカリハライドのイオン結晶では、価電子帯の電子が伝導帯に光励起されるとき、その電子と価電子帯にできた正孔の間にクーロン引力が働き、電子と正孔の束縛状態ができる。これはワニエ励起子で、やはり結晶の最低エネルギーの光励起状態をなす。これらの励起子は結晶中を自由に動きまわうちに、格子欠陥に捕獲されて発光したり、また格子振動と相互作用して、格子を変形させ、その格子歪場に捕えられる。後者を、自己束縛励起子、前者を単に束縛励起子と呼ぶ。いずれも、発光中心としての役割を担う。

4.1 発光スペクトルにおける自由励起子(FE)と自己束縛励起子(STE)の競合¹⁰⁻¹²⁾

FE と STE のダイナミックスを図5の配位座標の上

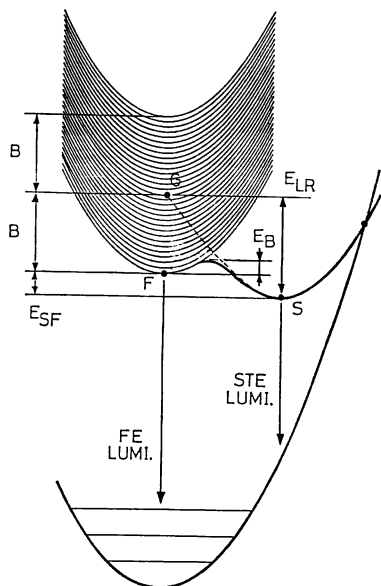


図5 自由励起子Fと束縛励起子Sの配位座標依存性

$2B$ は励起子バンドの幅, E_{LR} は格子緩和エネルギー, E_B は自己束縛のためのバリアーエネルギー. 図は $g \equiv E_{LR}/B > 1$ の場合.

で考えよう. 横軸は, STE を形成する結晶格子の局所的な歪の度合いを表わし, 縦軸は系のエネルギーを表わす. FE は構成分子から分子へ共鳴移動するので, 分子励起エネルギー単位 G を中心に分散 $2B$ の幅をもつ励起子帯を作る. 断熱近似では, 格子歪は FE 単位を変化させないので, FE と格子全系のエネルギーは FE エネルギーと格子歪エネルギーの和となる. その結果, 図5に示すように, 電子基底状態の格子歪エネルギー曲線に平行な幅 $2B$ の曲線群を形成する. 光で励起できるのは, 波数0の点FのFEである. 一方, STEは格子歪による束縛状態である. 3次元系を反映してある格子歪の値以上で, FEの分散から低エネルギー側に分離する. 格子歪が十分大きいと, 束縛エネルギーも深くなり, 図2のSで最低エネルギーのSTE状態となる.

図5においてGとSの2点間のエネルギー差が格子緩和エネルギー E_{LR} である. また, GとFのエネルギー差がバンド形成エネルギー B である. 励起子と格子振動との相互作用の強さ g を, E_{LR} と B との比

$$g = E_{LR}/B \quad (5)$$

で定義する. 図5は $g > 1$ の場合であり, STEの固有エネルギー (S点) はFEのエネルギー (F点) より低い. このときには, FEを光励起すると, ポテンシャル障壁 E_B を熱的に越えるか, トンネル効果によってSTE

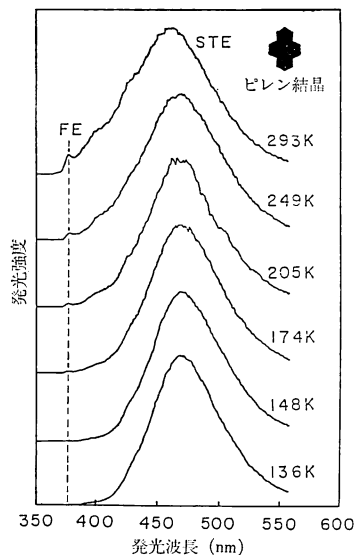


図6 ピレン結晶における自由励起子発光FEと自己束縛励起子発光STEの温度依存性¹²⁾

に遷移して, STEからの強い発光が観測される. ピレン結晶の発光スペクトルを図6に示す. FEの発光寿命よりSTEへの遷移が桁違いに速いので, 低温ではSTEの発光が支配的である. FEとSTEのエネルギー差 E_{SF} は82 meVであるので, 室温以上の高温では, FEにも熱励起され, FEの発光も観測されるようになる.

光吸収スペクトルの低エネルギー側は, Urbach則に従う物質も多い. すなわち, 吸収係数 $\kappa(\omega)$ が

$$\kappa(\omega) = \kappa_0 \exp[-(\sigma/k_B T)(E_0 - \hbar\omega)]$$

と表わされる. ここで, $\hbar\omega$ は入射光子のエネルギー, σ^{-1} は励起子・格子振動の相互作用を特徴づける無次元量で, E_{LR} に比例する. κ_0 と E_0 は物質によって決まる定数である. 励起子・格子振動相互作用強度 g として, (5)式に代って $g = S/\sigma$ と表わすと, S は結晶構造にあまり依存しないほぼ1の値をもつ. 発光スペクトル $\lambda(\omega)$ は光吸収スペクトル $\kappa(\omega)$ を用いて,

$$\lambda(\omega) \propto \exp[-\hbar\omega/k_B T] \kappa(\omega) \\ \propto \exp[(\sigma-1)\hbar\omega/k_B T]$$

と書ける. $\sigma^{-1} > 1$ のときには, 発光スペクトルは低エネルギー側に立ち上がり, STEの発光を保証する. すなわち, $\sigma < 1$, すなわち, $g > 1$ はSTEの安定条件となる.

4.2 束縛励起子の巨大振動子効果^{13,14)}

完全結晶で, しかも $g < 1$ と励起子・格子振動の相互作用が弱い場合には, 励起子は波数ベクトル k をもつ波動として記述できる.

$$\Psi_{\nu k} = (1/\sqrt{V}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{R} は励起子の重心座標、 \mathbf{r} は電子・正孔の相對座標、 $\phi(\mathbf{r})$ は電子・正孔の相對運動の波動関数、 ν はその相對運動の量子数である。この励起子の消滅・生成演算子 ($B_{\nu k}, B_{\nu k}^{\dagger}$) を用いて、電磁波との相互作用 H' を次のように書ける。

$$H' = -\sum_{\nu} \sum_{\mathbf{k}} i(2\pi\hbar/c\mathbf{k})^{1/2} \omega_{\nu}(\mathbf{k}) \phi_{\nu}(0) \mu_{c\nu} \times [(b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}^*}) B_{\nu k}^{\dagger} - (b_{-\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}^*}) B_{\nu k}]$$

波数ベクトルが保存する過程のみが作用する結果として、図7のようなポラリトンが形成される。すなわち、同一の波数ベクトルをもつ光子と励起子のみが混成して、二つのブランチに分裂した分散を示す。 $\mu_{c\nu}$ は双極子モーメントの価電子帯と伝導帯間の行列要素である。光励起はポラリトンとして結晶中にトラップされ、結晶表面でも、励起子エネルギー $\hbar\omega_0$ 付近の反射率は大きく、結晶中から光として抜け出す確率は低い。低ブランチの変曲点以下に緩和してきて初めて、光子の成分が増えてきて発光できる。ところで、不純物としてドナーやアクセプターを含む系では、励起子はドナーやアクセプターに捕えられて、自由励起子より低いエネルギーをもつ束縛励起子となる。すなわち、励起子の重心運動 \mathbf{R} は不純物のまわりに局在し、(6)式の代りに

$$\Psi_{BE} = G(\mathbf{R}) \phi_0(\mathbf{r})$$

と記述できる。 $G(\mathbf{R})$ としては、次の形に近似できる。

$$G(\mathbf{R}) = \exp(-R/\sigma) / \sqrt{2\pi}\sigma R$$

ここで、 σ は局在の拡がりを記述し、局在エネルギー

E_B と重心の質量 $M = m_e + m_h$ を用いて求められる。

$$\sigma = (\hbar^2/2ME_B)^{1/2}$$

自由励起子の振動子強度は単位胞あたり

$$f_0 = (2m\omega_0/\hbar e^2) |\langle p_{c\nu} \rangle|^2 \phi_0(0) u^3$$

ここで、 u^3 は単位胞の体積である。束縛励起子の振動子強度は、 f_0 に比して次のように増大する。

$$f = f_0 \left| \int G(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right|^2 / u^3 = 8f_0 \sigma^3 / u^3 \quad (7)$$

硫化カドミウム CdS 中の束縛励起子では、 f_0 に比して $10^3 \sim 10^4$ 倍もの増大がもたらされる。この物理的背景は、束縛励起子は半径 σ の範囲内の単位胞の励起の重畳よりなるため、これが(7)式に示す $\int G(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$ の増大をもたらす。これを巨大振動子効果と呼ぶ。その結果として、励起子の寿命は振動子強度に反比例するので、CdS の中性ドナーに捕えられた束縛励起子は500ピコ秒と短い寿命をもつ¹⁵⁾。したがって、光励起は最も低いエネルギーをもつ素励起である束縛励起子に緩和して、その準位より発光する。この巨大振動子効果は光吸収スペクトルにも観測される。自由励起子の光吸収には 10^{22} cm^{-3} のオーダー構成分子全てが寄与するのに対して、数 meV 低い固有エネルギーを持つ束縛励起子には、その不純物濃度 10^{17} cm^{-3} の不純物原子のみが寄与できる。しかし、後者の振動子強度が、 $10^3 \sim 10^4$ 倍も大きいので、自由励起子による光吸収と比較できる程度に観測されている。この準位を用いた光双安定性がすでに観測されている。

4.3 等電子トラップ¹⁶⁾

母体結晶の構成原子を周期律表の同じ族の異種原子で置換した格子点を等電子トラップという。この等電子トラップに束縛された励起子は、GaP:N, GaP:Bi, および ZnTe:O などで、鋭い吸収および発光線として観測されている。本項ではその特異な性質を解説したい。

同族不純物は結晶中で中性であるが、置換された原子と比較して電子親和力が異なるために、電子をひきつけたり、正孔をひきつけたりする。GaP:N の場合を例にとると、N原子の全構成電子数は、P電子に比して8個少ないために、置換したN原子の位置では電子親和力が大きく、外部電子を捕捉して束縛状態をつくる。この状態は負に帯電しているので、正電荷をもつ正孔にクーロン引力を及ぼして、励起子の束縛状態が生じる。逆に、GaP 中にPより原子番号の大きい、すなわち内殻電子数の多い等電子配置の As, Sb, Bi を導入するときには、正孔に対する短距離型の引力が働いて、やはり励起

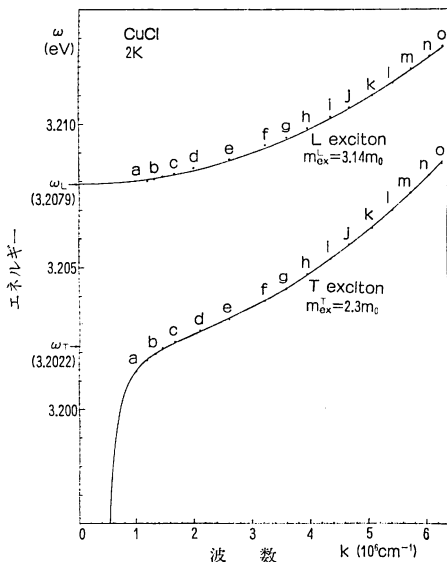


図7 塩化銅結晶のポラリトン¹⁰⁾
a, b, c, ..., o は観測点を示す。

子の束縛状態をつくる。その束縛エネルギーは GaP:N で 11.4 meV, GaP:Bi で 197.3 meV である。

GaP のバンド構造は、図 8 に示すように価電子帯の頂 (Γ 点) と伝導帯の底 (X 点) が異なる¹²⁾。その結果として、最低エネルギーをもつ自由励起子は、 k 空間中で Γ 点付近の正孔状態と X 点付近の電子状態の積の重畳でできている。間接励起子と呼び、光吸収にしろ発光過程にしろ、X 点のフォノンの助けを借りて初めて可能になる。しかし、電子または正孔は等電子トラップには

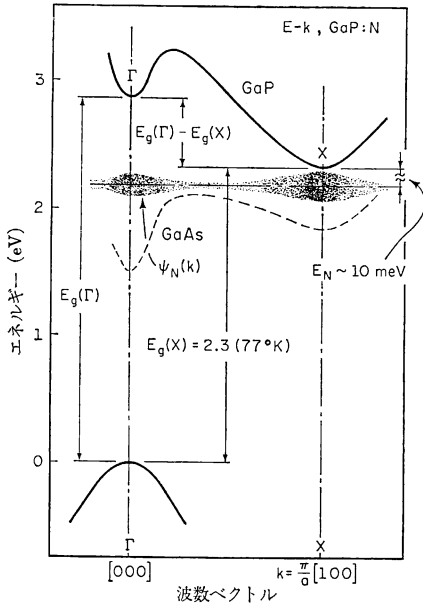


図 8 GaP のエネルギー分散と、等電子トラップ準位の波動関数の k 空間での分布を示す。GaAs の分散も比較のためにそえてある¹⁷⁾。

近距離型の引力により、実空間ではきわめて局在している。そのため、 k 空間では図 8 に示すように、逆に拡がって、GaP 中の N 原子に捕捉されされた電子は伝導帯の X 点の底から 10 meV のエネルギー位置にあるが、その波動関数は Γ 点にも分布をもつ。その結果として、 Γ 点の正孔との再結合の遷移確率も大きくなり、図 9 に示すように、フォノンの助けなしに、A, B 線の強い発光が可能になる。他の発光線はフォノンの助けによるものである。

以上のように、固体内の光励起は、発光寿命内でよりエネルギーの低い励起状態に緩和し、不純物原子にトラップされた束縛励起子や格子緩和を伴う自己束縛励起子として発光する。

5. 低次元結晶からの発光

3次元バルク結晶では、励起子と電磁場は強く結合してポラリトンを形成して、単純な発光過程をとらない。低次元系では、並進対称性の破れから、その方向の波数ベクトルの保存を必要としない。その結果、励起子が本来もっている巨視的な双極子モーメントによる超放射的な発光が可能になる。2次元量子井戸系が最も興味あるが、0次元量子球から始めよう。

5.1 0次元量子球

ガラス中に CdS や CdSe の半導体微結晶が大きさを揃えて析出する。その大きさはアニールの温度等に依存して、かなり制御できる。光励起は量子球中に局在して、0次元系として振舞う。

電子・正孔間の間隔を表わす励起子ボーア半径 a_B より大きい半径をもつ量子球を考えよう。そのときに

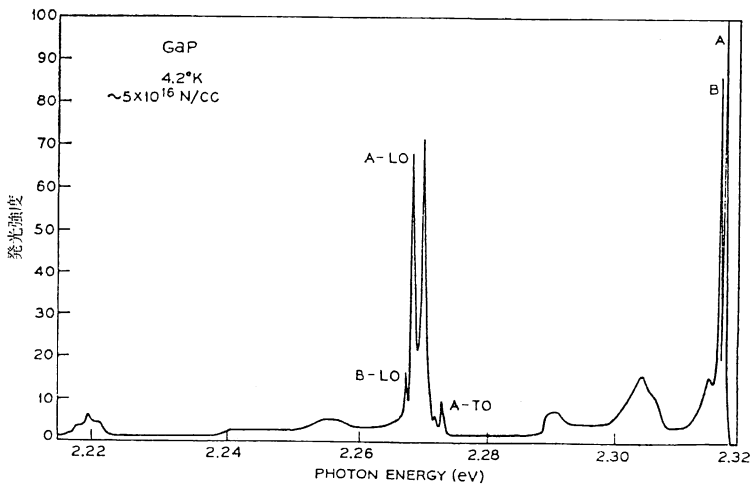


図 9 等電子トラップからの発光 A, B とフォノンの助けをかりての発光

は、励起子の重心運動が量子化され、その固有エネルギーは

$$E_n \equiv \hbar\omega_n = E_g - E_{\text{exc}} + \hbar^2\pi^2 n^2 / 2MR_0^2$$

量子数 n は $n=1, 2, 3, \dots$ をとる。球対称なモードのみが光活性で、その遷移のモーメントは¹⁸⁾

$$P_0 \equiv \langle \Psi_n | \sum_i (-e\mathbf{r}_i) | \Psi_g \rangle = \mu_{cv}(2/n) \sqrt{(2/\pi)} \phi_0(0) R_0^{3/2}$$

ここで、 $\phi_0(0)$ は最低エネルギーをもつ相対運動の波動関数の原点での値を、また μ_{cv} は価電子バンドと伝導バンド間の遷移のモーメントである。電磁場とこの励起子との相互作用は、電磁場の規格化の体積を V として、

$$H' = -(4i/\sqrt{V}) \phi_0(0) R_0^{3/2} \sum_{n, \lambda k} (E_n \hat{\epsilon}_k \cdot \mu_{cv} / n \sqrt{\hbar c k}) \\ \cdot (b_{\lambda k} B_n^\dagger - b_{\lambda k}^\dagger B_n)$$

と表わされる。励起子単位 n の発光寿命 $T_1 = 1/2\gamma_n$ は、フェルミの黄金律を用いて、

$$2\gamma_n = (2\pi/\hbar) \sum_{\lambda k} |\langle \Psi_g | H' | \Psi_n \rangle|^2 \delta(E_n - \hbar\omega_k) \\ = 64\pi (R_0/a_B)^3 \gamma_s (1/n^2) \quad (8)$$

ここで、 $\hbar\gamma_s \equiv 4|\mu_{cv}|^2/3\lambda_n^2$ は、波長 $\lambda_n \equiv 2\pi c\hbar/E_n$ の光放射によるバンド間遷移の時定数である。(8)式の評価において、次の置換えを行なった。

$$\sum_{\lambda k} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int k^2 dk d\Omega = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\omega d\omega d\Omega, \\ \int |\hat{\epsilon}_k \cdot \mu_{cv}|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{3} \mu_{cv}^2$$

μ_{cv}^2 は、バルク結晶での励起子の縦横分裂 $\hbar\Delta_{LT}$ の観測値と次の関係式を用いて評価できる。

$$\hbar\Delta_{LT} = (4\pi/\epsilon_0) |\mu_{cv}\phi(0)|^2 = 4\mu_{cv}^2/\epsilon_0 a_B^3$$

(8)式より、最もエネルギーの低い $n=1$ の励起子の発光寿命が最も短く、しかも、バンド間遷移に比して、 $64\pi(R_0/a_B)^3$ の短縮化が働く。 $n=1$ と $n \geq 2$ の単位の分裂が、 $n=1$ の単位の発光寿命によるほやけ 2γ より大きく、また $n=1$ にほとんど熱分布するときのみ、上記の超放射的発光が支配的となる。そのためには

$$E_2 - E_1 = 3\hbar^2\pi^2/2MR_0^2 \geq 2\gamma = 64\pi (R_0/a_B)^3 \gamma_s \\ \geq kT$$

これらの条件は、CdS の量子球に対しては、

$$30\text{\AA} \ll R_0 \leq 450\text{\AA}, \quad T < 6\text{K}$$

5.2 2次元量子井戸系¹⁹⁾

2次元量子井戸系として、GaAs の層を、それよりバンド・ギャップが大きい GaAlAs でサンドイッチすると、光励起は GaAs 半導体層に局在する。井戸層の厚さ l が、励起子のボーア半径 a_B の程度になり、さらに面のサイズ L が励起光の波長 λ より大きいときには、井戸層における励起は2次元励起子として振舞う。

この励起子の包絡関数は、電子と正孔の2次元座標上での相対運動 \mathbf{r} と重心運動 \mathbf{R} を用いて

$$\Psi = (1/\sqrt{L^2}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \phi_0(\mathbf{r}) f_1(z_e) f_1(z_h)$$

ここで、電子と正孔の井戸に垂直方向の運動は量子化されて、 $f_m(z) = \sqrt{2/l} \sin(m\pi z/l)$ と表わされる。2次元励起子の相対運動 $\phi_0(\mathbf{r})$ は

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \sqrt{8/\pi a_B^2} \exp(-2r/a_B)$$

重心は2次元波数ベクトル \mathbf{q} の平面波として記述できる。波数ベクトル $\mathbf{q}(-\mathbf{q})$ をもつ励起子の消滅(生成)演算子の運動方程式は、波数ベクトル $\mathbf{k} \equiv (\mathbf{q}, k_z \hat{z})$ と $-\mathbf{k}$ をもつ光子の消滅・生成演算子の方程式と連立させ、次のように与えられる。

$$i(d/dt)b_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + \sum_{k_z} A_{\mathbf{q}k_z}^* (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^\dagger) \quad (9a)$$

$$i(d/dt)b_{-\mathbf{q}}^\dagger = -\omega_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}}^\dagger - \sum_{k_z} A_{\mathbf{q}k_z} (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger) \quad (9b)$$

$$i(d/dt)a_{\mathbf{k}} = c k a_{\mathbf{k}} + A_{\mathbf{q}k_z} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (9c)$$

$$i(d/dt)a_{-\mathbf{k}}^\dagger = -c k a_{-\mathbf{k}}^\dagger + A_{\mathbf{q}k_z}^* (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (9d)$$

ここで、 $k = \sqrt{q^2 + k_z^2}$ 、

$$A_{\mathbf{q}k_z}^* = i(2\pi/\hbar c k L^2)^{1/2} \omega_{\mathbf{q}} \sqrt{8/\pi a_B^2} \sqrt{L^2} \mu_{cv} \cdot \hat{\epsilon}_k$$

z 方向には並進対称性がないので、波数ベクトルの保存則は成立しない。その結果、(9a, b)式に k_z の和が現われる。励起子と光子は結合定数 $A_{\mathbf{q}k_z}$ で相互作用する。とくに励起子の遷移のモーメントは μ_{cv} に比して、 $\sqrt{L^2} \times \sqrt{8/\pi a_B^2}$ の増大を伴う。これは、2次元励起子は面内の原子の励起のコヒーレントな重畳よりなるためである。励起子・光子系の固有エネルギーは、その間の相互作用によるセルフ・エネルギー $\Sigma_{\mathbf{q}}(\omega)$ を用いて、

$$\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2 - 2\omega_{\mathbf{q}} \Sigma_{\mathbf{q}}(\omega) = 0$$

の解として求められる。 $\Sigma_{\mathbf{q}}(\omega)$ は

$$\Sigma_{\mathbf{q}}(\omega) = \sum_{k_z} 2ch |A_{\mathbf{q}k_z}|^2 / \{\omega^2 - c^2(q^2 + k_z^2)\} \\ = \pi_{\mathbf{q}}(\omega) + i\Gamma_{\mathbf{q}}(\omega)$$

虚部 $\Gamma_{\mathbf{q}}(\omega)$ は、2次元励起子の放射による寿命を表わす。とくに、垂直入射のときには、

$$\Gamma_0(\omega) = 24\pi (\lambda/a_B)^2 (\omega_0/\omega)^2 \gamma_s$$

と求められる。 λ は2次元励起子を励起できる光の波長である。GaAs 井戸の励起子は、 $T_1 = (\Gamma_0)^{-1} = 2.8$ ps, CdS 井戸では、 $T_1 = (\Gamma_0)^{-1} = 0.6$ ps で発光できることがわかる。格子温度が高いと、音響型フォノンが、光励起された $\mathbf{q}=0$ の励起子を $\mathbf{q} \neq 0$ の状態に散乱してしまう。 $q > c\omega_0$ の状態の2次元励起子は、この面に垂直方向には、エネルギーと波数ベクトルを保存して発光できない。しかし、 $T \ll 100$ K では、フォノン散乱より、この超放射的発光が支配的になるので、フォノン散乱の効果

は無視できる。

3次元結晶における励起子は、ほぼ調和振動子のように振舞う。その結果、この励起子は非線形分極になんら寄与できない。ところで、2次元励起子は本項で述べたように大きな放射による緩和 Γ_0 をもつ。これは、励起子を調和振動から大幅にずらせ、3次の非線形分極を有限にするばかりでなく、2次元結晶にわたるコヒーレントな励起に伴う巨視的な遷移の双極子による非線形分極の増大をもたらす。その結果、この励起子に共鳴する付近の光に対しては、大きな非線形分極率を期待できる。このことは、次回の非線形光学で詳しくのべたい。

文 献

- 1) 尾中龍猛: “光と物質の相互作用-I. 光と原子・分子”. 光学, **17** (1988) 26-34.
- 2) H. Haken: *Handbuch der Physik*, vol. XXV/2C, Light and Matter Ic (Springer-Verlag, Heidelberg, 1970).
- 3) 霜田光一, 矢島達夫 (編著): 量子エレクトロニクス (裳華房, 東京, 1972).
- 4) E.-E. Koch: *Handbook on Synchrotron Radiation*, vol. IA (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- 5) たとえば, ランダウ・リフシッツ (広重, 恒藤(訳) 場の古典論 (東京図書, 東京, 1964) 第9章.
- 6) 小塩高文, 符沼道雄, 佐々木泰三: “シンクロトロン軌道放射”, 日本物理学会誌, **22** (1967) 285-299.
- 7) 豊沢 豊: “シンクロトロン軌道放射と固体光物性”, 科学, **37** (1967) 290-297; 4) の Chap. 7-10.
- 8) E.-E. Koch: *Handbook on Synchrotron Radiation*, vol. IB (North-Holland, Amsterdam, 1983) Chaps. 11-13.
- 9) たとえば, ダビドフ (北門新作, 伏見 謙, 近桂一郎, 八幡英雄, 斎藤基彦, 山田修義, 曾田邦嗣, 山地邦彦(訳)): 量子力学II (新科学出版社, 蔵, 1979) 第12章.
- 10) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura: *Excitonic Processes in Solids* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1986) Chaps. 1 and 4.
- 11) 西村 仁, 松井敦男: “励起子・格子強結合系における励起子発光”, 固体物理 (光物性, 電子格子相互作用) 特集号 (1987) 66-74.
- 12) 松井敦男, 住 齊: “芳香族分子結晶における励起子ダイナミクス”, 日本物理学会誌, **42** (1987) 536-546.
- 13) E. I. Rashba and G. E. Gurevishvili: “Edge absorption theory in semiconductors,” *Sov. Phys.-Solid State*, **4** (1962) 759-760.
- 14) C. H. Henry and K. Nassau: “Lifetimes of bound excitons in Cds,” *Phys. Rev.*, **B1** (1970) 1628-1634.
- 15) M. Dagenais and W. F. Sharfin: “Linear- and non-linear-optical properties of free and bound excitons in CdS and applications in bistable devices,” *J. Opt. Soc. Am.*, **B2** (1985) 1179-1187.
- 16) D. G. Thomas and J. J. Hopfield: “Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide,” *Phys. Rev.*, **150** (1966) 680-689.
- 17) N. Holonyak, Jr., J. C. Campbell, M. H. Lee, J. T. Verdeyen, W. L. Johnson, M. G. Craford and D. Finn: “Pumping of GaAs_{1-x}P_x: N (at 77 K, for $x < 0.53$) by an electron beam from a gas plasma,” *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5517-5521.
- 18) E. Hanamura: “Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites,” *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 1273.
- 19) E. Hanamura: “Rapid radiative decay and enhanced optical nonlinearity of excitons in quantum well,” *Phys. Rev.*, **B38** (1988) in print.

講義 『光と物質の相互作用』

I 「光と原子・分子」 (尾中龍猛)	17 卷 1 号	pp. 26-34
II 「光と固体」 (尾中龍猛)	17 卷 2 号	pp. 87-95
III 「光吸収」 (尾中龍猛)	17 卷 3 号	pp. 133-141
IV 「反射・透過」 (石黒浩三)	17 卷 4 号	pp. 191-198
V 「干渉・回折」 (石黒浩三)	17 卷 5 号	pp. 245-253
VI 「散乱」 (石黒浩三)	17 卷 6 号	pp. 309-316