

基礎から学ぶ光物性 第6回 物質と光の相互 作用（1）

▶ イオン分極と赤外吸収

東京農工大学

佐藤勝昭

光と物質の相互作用

- ▶ これまでは、光学現象を電磁気学というマクロな立場から誘電率を使って説明してきました。
- ▶ 誘電率は分極の生じやすさをあらわす尺度です。今回から3回にわたって、分極の起源を、格子や電子の運動というミクロな立場に立って考えましょう。

これから学ぶ内容

第6回 イオン分極と赤外吸収

イオン分極と誘電率

ポラリトン

第7回 電子分極の古典電子論

自由電子の運動

束縛電子の運動

第8回 光学現象の量子論

誘電率の量子論

光学遷移の選択則

第6回 イオン分極と赤外吸収

- ▶ 誘電率と分極
- ▶ イオン分極と誘電率
- ▶ ポラリトン
- ▶ 格子振動の古典論
- ▶ 格子振動の量子論
- ▶ 赤外吸収線の数

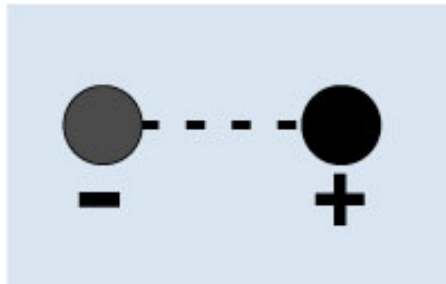
誘電率と分極

- ▶ 電磁気学によれば、電束密度 D と電界 E の間には

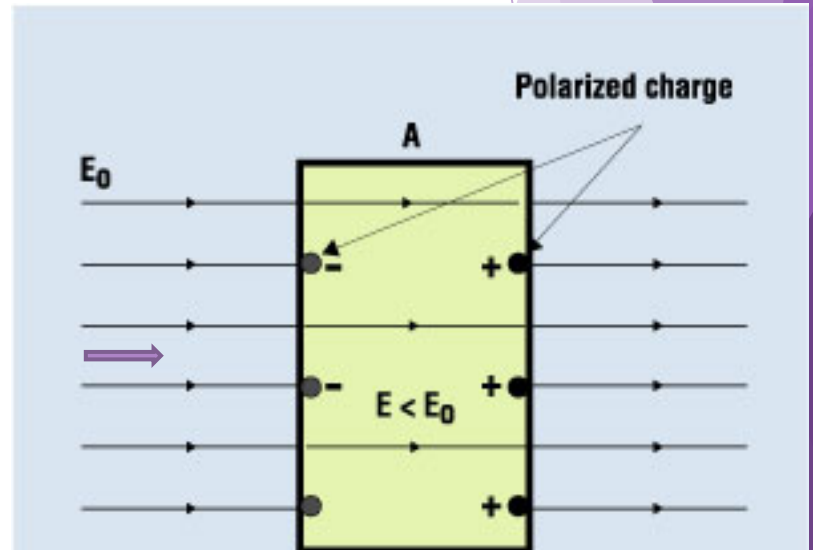
$$D = \epsilon E = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P \quad (1)$$

という関係が成り立ちます。 P は**電気分極**です。

- ▶ **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 の単位体積あたりの総和で、 $P = Nqu$ で表されます。



双極子モーメント



電気感受率・比誘電率

- ▶ P が E の1次に比例するとします。比例係数を電気感受率といいます。記号は χ です。すると

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (2)$$

となります。ここに ε_0 は真空の誘電率です。

- ▶ χ を使うと、(1)式($D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P$)は

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi) E$$

と表されるので、比誘電率は

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (3)$$

と表されます。従って誘電率は分極のしやすさの尺度です。

分極の分類

- ▶ 荷電粒子として、イオンを考えた場合をイオン分極、電子を考えたとき電子分極とといいます。
- ▶ このほか、分極には、永久双極子の配向によって生じる配向分極があります。この分極はデバイの分散式に従います。液晶分子の分極はこのタイプです。光の周波数には追従しません。

誘電率と分極

- ▶ 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ます。
今回の授業では分極のマイクロな起源を考えます。

イオン分極

- ▶ イオン分極は、正負のイオンが電場 E を受けて相対的に変位することによって起きます。相対変位を u とすると、古典的な運動方程式

$$M d^2 u / dt^2 + M \omega_0^2 u = q E \quad (4)$$

が成立します。ここでは簡単のため減衰の項を考えないでおきましょう。 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す。

- 換算質量とは、2つの質点(質量 m_1 、 m_2)の相対運動を記述する見かけの質量で、 $M = (m_1^{-1} + m_2^{-1})^{-1}$ と書くことができます。

イオン分極による比誘電率

- ▶ イオン対の数を N とすると分極 \mathbf{P} は $\mathbf{P}=Nq\mathbf{u}$ で与えられますから、変位 \mathbf{u} についての(4)式を \mathbf{P} に関する式に書き直すと、

$$d^2\mathbf{P}/dt^2 + \omega_0^2\mathbf{P} = (Nq^2/M)\mathbf{E} \quad (5)$$

となります。

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

$$(-\omega^2 + \omega_0^2)\mathbf{P} - (Nq^2/M)\mathbf{E} = 0 \quad (6)$$

となります。

- ▶ 従って、イオン分極による比誘電率は

$$\varepsilon_r = 1 + \mathbf{P}/\varepsilon_0\mathbf{E} = 1 - (Nq^2/M_i\varepsilon_0)/(\omega^2 - \omega_0^2) \quad (7)$$

と、ローレンツ型の式で表されることがわかりました。

- ▶ 減衰を考慮するには、上式の ω を $\omega + i/\tau$ と置き換えます。

ポラリトン

- ▶ 格子振動には音響モードと光学モードがあります。
- ▶ イオン分極は、音響モードの振動では生じませんが、光学モードの格子振動の横波によって生じます。
- ▶ 格子振動の波数 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ります。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ます。これをポラリトンと呼びます。

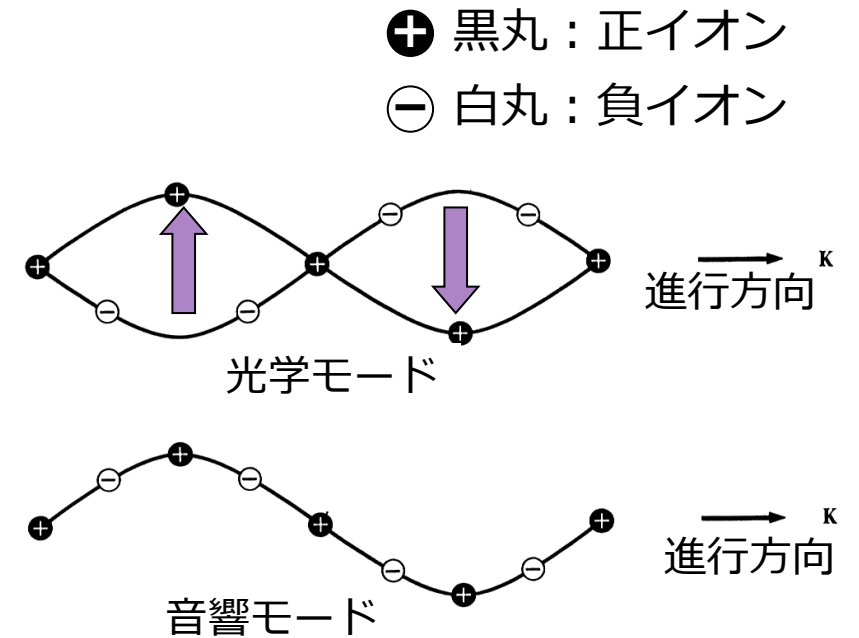


図 10 1次元2原子格子の横光学的および横音響波の様子を同じ波長に対する粒子の変位で示した図。

図は Kittel: 固体物理学入門による

ポラリトンの分散式

運動方程式とマクスウェル方程式を連立で解く

- ▶ 先に述べたようにイオンの運動方程式は(6)式です。

$$(-\omega^2 + \omega_0^2)\mathbf{P}_i - (N_i q^2 / M)\mathbf{E} = 0 \quad (6)$$

- ▶ 光の場合は、マクスウェルの方程式で与えられるので、

$$\text{rot}\mathbf{H} = \partial\mathbf{D}/\partial t = -i\omega(\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}_i)$$

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

となり、磁場 \mathbf{H} を消去すると

$$-\omega^2\mathbf{P}_i + (c^2K^2 - \omega^2)\varepsilon_0\mathbf{E} = 0 \quad (8)$$

となります。(6)式と(8)式を連立させて解くとポラリトンの分散式が導かれます。

ポラリトンの分散式

- ▶ (6)と(8)を連立させて、0でない解を得るためには、次の行列方程式

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \omega_0^2 & N_i q^2 / M \\ \omega^2 & (\omega^2 - c^2 K^2) \varepsilon_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

が成立しなければなりません。これより、

$$\omega^4 - (\omega_0^2 + N_i q^2 / M \varepsilon_0 - c^2 K^2) \varepsilon_0 \omega^2 + \omega_0^2 c^2 K^2 \varepsilon_0 = 0 \quad (10)$$

が得られます。

- ▶ これが、ポラリトンの分散を与える式です。

ポラリトンの分散曲線と レストストラレーン反射

- ▶ (10)式を解くと、 ω は図に示すように2つの解をもちます。
 $K \rightarrow 0$ に対して $\omega \rightarrow 0$ であるような解をポラリトンの下の枝、 $\omega \rightarrow (\omega_0^2 + N_i q^2 / M \epsilon_0)^{1/2}$ なる解をポラリトンの上の枝と呼びます。
- ▶ 光と分極の結合の結果、ポラリトンの取り得るエネルギーにギャップが生じることがわかります。
- ▶ このエネルギー範囲の光は結晶中に入らず、強い反射を起こします。この反射をレストストラレーン(Reststrahlen)反射とよびます。

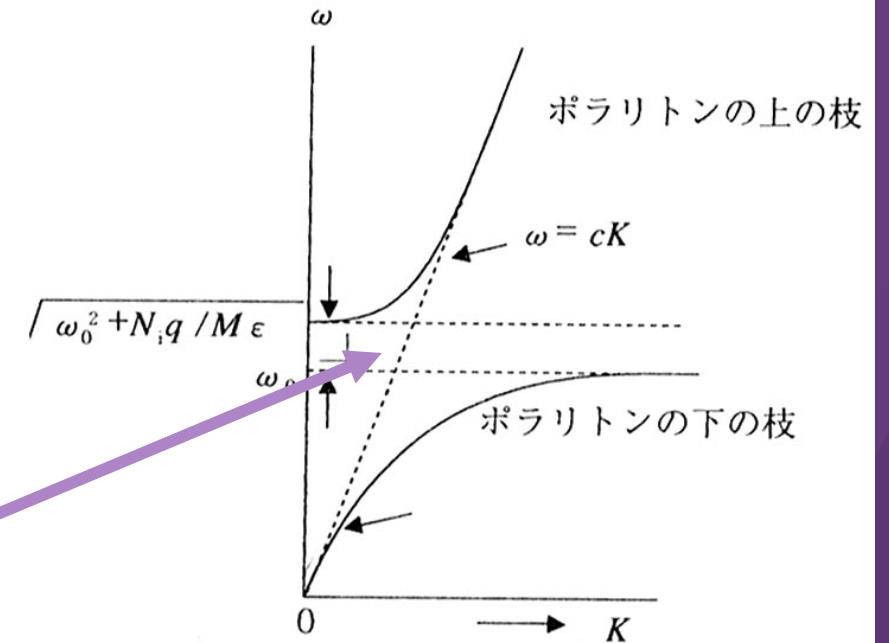
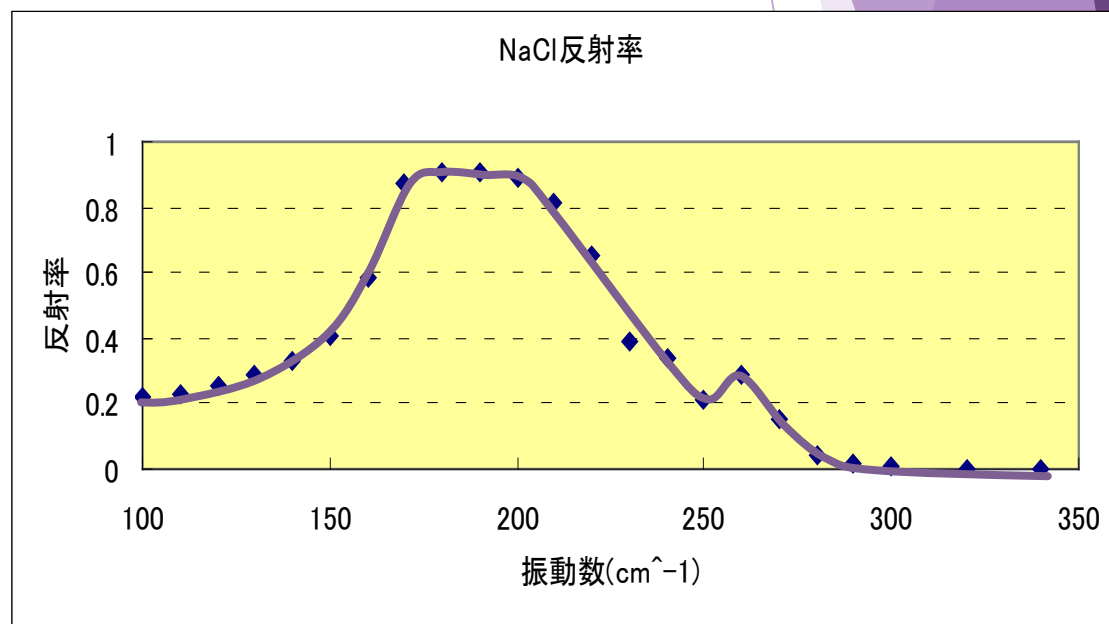


図4.5 ポラリトンの分散曲線 $\omega(K)$

NaClのレストストラレーン反射

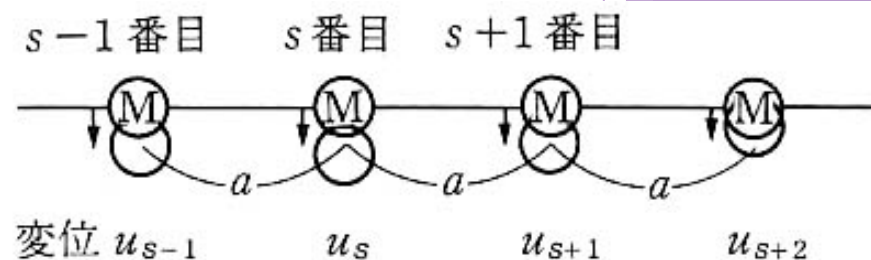
- ▶ 図は食塩NaClの赤外線反射スペクトルです。
- ▶ $150\text{-}230\text{cm}^{-1}$ の波数域で高い反射率が観測されます。
- ▶ これがレストストラレーン反射と呼ばれるもので、ポラリトン分散曲線のギャップに対応します。



Palik: Optical Constants of Solids p.775 の n , k から計算して作図

格子振動の古典論[1]

1 原子からなる1次元格子



(a) 1次元の原子の列と変位 u

- 固体では原子どうしが化学結合というバネで結びついていると考えられます。
- ▶ このような系では原子の重さとバネ定数で決まるような固有振動数が存在します。
- ▶ 規則格子をもつ結晶ではこの振動は、ある一定の波動ベクトルをもつ波として扱うことができます。
- ▶ 図(a)に示すように、基本格子に質量 M の原子を1個だけ持ち、格子間隔 a で一直線に並んだ1次元の鎖の格子振動を考えましょう。
- ▶ いま、簡単のため隣合う原子どうしの間のみ力が働くと仮定します。 s 番目の原子の変位 u_s について運動方程式を立てると

$$M(d^2u_s/dt^2) = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (11)$$

となります。

格子振動の古典論[2]

1原子鎖における分散関係

- ▶ 解として

$$u_s = u_{q0} \exp(i\omega t - iqx) = u_{q0} \exp(i\omega t - iqs a) \quad (12)$$

の形のもので仮定すると

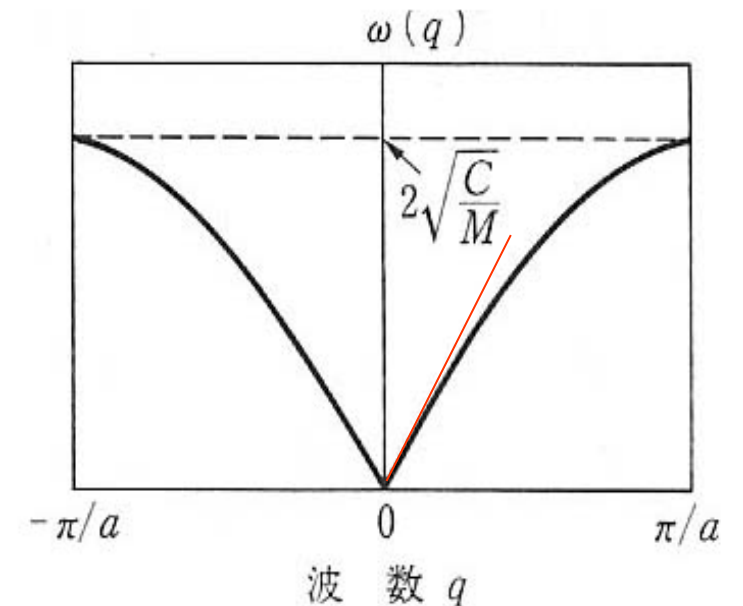
$$-\omega^2 M = C(e^{-iqa} + e^{iqa} - 2) = 2C\{\cos(qa) - 1\} = -4C \sin^2(qa/2) \quad (13)$$

となり、固有振動数 ω_q として

$$\omega_q = 2(C/M)^{1/2} |\sin(qa/2)| \quad (14)$$

が得られます。これを振動数の分散関係という。

- ▶ この振動数 ω と波数 $q (= 2\pi/\lambda)$ の関係を図 (b) に示します。
- ▶ 波数 q が0の付近、すなわち、波長 λ が十分長いときは、振動数と波数とはほぼ比例する関係を示す。
比例係数が音速を表します。すなわち、 $v = \omega/q$ です。
- ▶ 格子振動の波長 λ の半分が原子間距離 a に近づく、すなわち、波数 q がブリルアン域の端($q_m = \pi/a$) に近づくとその比例関係はなくなり、分散関係は上に凸の曲線になります。



(b) 1次元格子の格子振動の角周波数の分散曲線

格子振動の古典論[3]

2原子からなる1次元格子

- ▶ 図 (a)のように単位格子に質量 M_1 と M_2 の2種類の原子があって、原子の間隔 $a/2$ で一直線上にならんだ鎖を考えると、分散関係はより複雑なものになります。原子2が奇数番目、原子1が偶数番目にあるとすると運動方程式は、

- ▶
$$M_1(d^2u_{2s}/dt^2)=C(u_{2s+1}+u_{2s-1}-2u_{2s}) \quad (15)$$

- ▶
$$M_2(d^2u_{2s+1}/dt^2)=C(u_{2s+2}+u_{2s}-2u_{2s+1}) \quad (16)$$

の2つとなります。ここで

- ▶
$$u_{2s} = u_{2q0} \exp\{i\omega t - iqs a\} \quad (17)$$

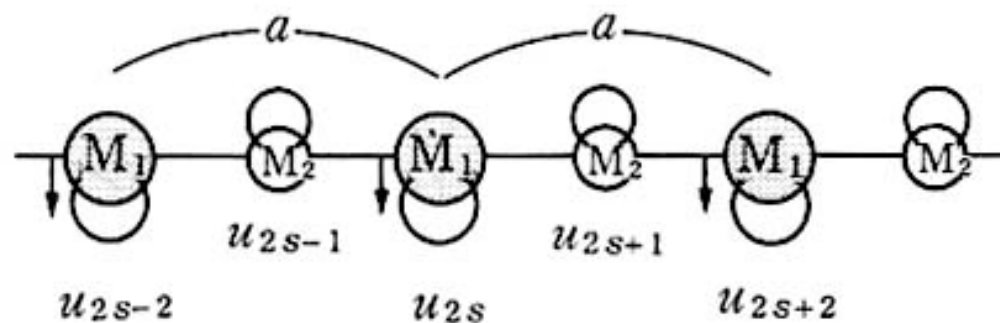
- ▶
$$u_{2s+1} = u_{1q0} \exp\{i\omega t - iq(2s+1)a/2\} \quad (18)$$

と置き換えると、運動方程式として

- ▶
$$-M_1\omega^2 u_{2q0} = -2C\{u_{2q0} - \cos(qa/2) \cdot u_{1q0}\} \quad (19)$$

- ▶
$$-M_2\omega^2 u_{1q0} = -2C\{u_{1q0} - \cos(qa/2) \cdot u_{2q0}\} \quad (20)$$

を得ます。



(a) 2種の原子からなる1次元原子列と原子の変位

格子振動の古典論[4]

2原子からなる1次元格子における分散関係

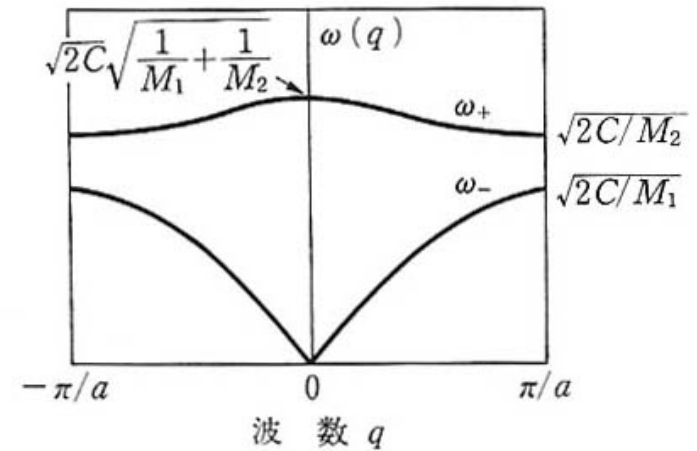
■これより固有方程式

$$\begin{vmatrix} 2C - M_2\omega^2 & -2C \cos(qa/2) \\ -2C \cos(qa/2) & 2C - M_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

を解いて、2つの固有振動数 ω_+ と ω_- を得ます。

$$\omega_{\pm}^2 = C \left[(1/M_1 + 1/M_2) \pm \left\{ (1/M_1 + 1/M_2)^2 - 4 \sin^2(qa/2)/M_1M_2 \right\}^{1/2} \right] \quad (22)$$

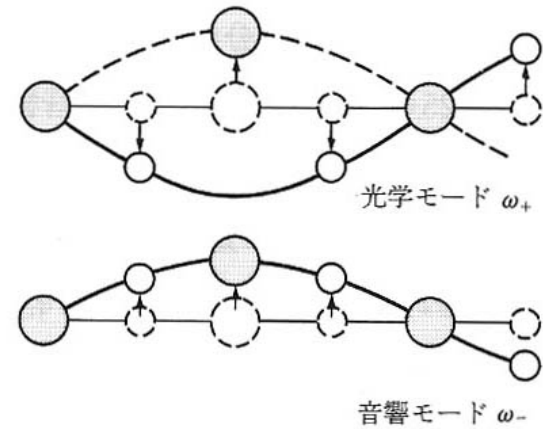
- ▶ 分散曲線は、図 (b) のように2つの曲線(分枝と呼ばれる)に分かれることがわかります。



(b) 上のような1次元2原子列における格子振動の角周波数の分散

格子振動の古典論[5]

2原子からなる1次元格子 音響モード・光学モード



- ▶ ω_- は $q=0$ 付近で展開すると

$$\omega_- = [C / \{2(M_1 + M_2)\}]^{1/2} \cdot aq \quad (23)$$

となり、1種類の原子の場合と同じように $q=0$ で $\omega=0$ であるような分散関係の枝となります。この格子振動を音響モードとよびます。

- ▶ 一方、 ω_+ はこれより高いエネルギーをもち、 $q=0$ 付近で展開すると

$$\omega_+ = \{2C(1/M_1 + 1/M_2)\}^{1/2} \quad (24)$$

となつて、 ω は0でない一定値となり、 q に対して ω があまり大きく変化しないような格子振動の分枝となります。これを光学モードとよびます。

格子振動の量子論

- ▶ 今までの格子振動の扱いでは、格子振動の振幅はアナログ量で表され、そのエネルギーは振幅の二乗で与えられます。
- ▶ しかし、量子力学の教えるところによれば、いかなる調和振動子もそのエネルギーは任意の連続的な値をとることは許されず、ある基本単位があってその整数倍の値しかとることができないのです。
- ▶ 角振動数 ω をもつ格子振動のエネルギーの単位は $\hbar\omega$ で与えられ、これを**フォノン**(phonon)と呼びます。

フォノンの量子性

- ▶ この描像に立つと角振動数 ω の格子振動の振幅が大きいということは、エネルギー $\hbar\omega$ のフォノンがたくさん励起されたと見るのです。
- ▶ $\hbar\omega$ よりも熱エネルギー kT が十分大きい場合には kT の中に $\hbar\omega$ がいくつも含まれるので、とびとびであることは無視できてほとんど連続量のように見なされます。
- ▶ 低温になって kT が $\hbar\omega$ と同程度かそれより小さくなると格子振動のつぶつぶ性、すなわち、フォノンとしての性質が見えてくるのです。

フォノンの量子性：零点振動

▶ 絶対零度においてはフォノンは励起されないはずですが、不確定性原理のために $(1/2) \hbar\omega$ だけの格子振動が存在します。これを零点振動とよびます。

▶ したがって、 n 個のフォノンが励起された状態のエネルギー E_n は、

$$E_n = (n + 1/2) \hbar\omega \quad (25)$$

で与えられるのです。

フォノンはボース粒子

- ▶ ある温度でどのような格子振動がどれだけ生じているかを知るには、量子統計力学の知識を用います。
- ▶ フォノンは電子とは異なる統計的性質をもちます。フォノンはパウリの排他律に従う電子と違って、同じエネルギーにいくつもの状態が存在することができます。このような性質をもつ粒子を**ボース粒子**(boson) と呼びます。この統計によると、単位体積中のフォノンの濃度 N は

$$N \propto 1 / \{ \exp(\hbar\omega / kT) - 1 \} \quad (26)$$

で与えられます。

赤外吸収線の数

- ▶ 基本単位格子に p 個の原子があると、 $3p$ 個のフォノンブランチ(分枝)があります。
- ▶ そのうち、音響モードのフォノン分枝が3個なので、光学モードの分枝は $3(p-1)$ 個です。
- ▶ NaClの基本単位格子には1個の格子点があり、各格子点に2個の原子からなる単位構造が所属するので、 $p=2$ です。
- ▶ 従って $3p=6$ 個のフォノンがあり、うち3個が音響分枝、残り3個が光学分枝となります。
- ▶ 3つのうち、縦波LOが1個、横波TOが2個です。赤外吸収で見えるのは、2つのTOフォノンのみです。

半導体のフォノン

- ▶ Γ 点におけるフォノンがどのような既約表現に属するかは、因子群解析が使われます。結果だけを示すと、表のようになります。
- ▶ ダイヤモンド型、閃亜鉛鉱型は立方対称をもち、光学フォノンは3重に縮退した $F_{2g}(F_2)$ 表現に属しますが、ウルツ鉱では六方対称と対称性が下がり、2重縮退の E_1, E_2 モードと縮退のない A_1 モードと B_1 (光学不活性) モードに分裂します。

構造	ダイヤモンド	閃亜鉛鉱	ウルツ鉱
空間群	Oh^7	Td^2	$C6v^4$
物質例	Si, Ge	GaAs, cubicZnS	GaN, CdS, ZnO
単位胞の原子数	2 [2 × 3=6]	2 [2 × 3=6]	4 [4 × 3=12]
光学フォノン(Γ 点)	$F_{2g}(T_{2g})$ [3]	$F_2(T_2)$ [3]	$E_1 + A_1 + 2E_2 + 2B_1$ [9]
音響フォノン(Γ 点)	$F_{2u}(T_{1u})$ [3]	$F_2(T_2)$ [3]	$E_1 + A_1$ [3]

第6回のまとめ

- ▶ 今回は、古典的な運動方程式を用いて、イオン分極による誘電現象を学びました。
- ▶ イオン結晶中では、格子振動によってイオン分極が生じます。
- ▶ イオン分極による分極波と光は結合してポラリトンという状態になっています。
- ▶ ポラリトンの分散曲線には上の分枝と下の分枝があり、その間にはギャップが生じ、レストストラレン反射という強い反射を示します。

格子振動スペクトル

- ▶ 格子振動のスペクトルを調べることによって、どのような原子が関与しているか、どのような結合状態であるのかななどの情報が得られるので物質の同定や評価に「用いることができます。
- ▶ 格子振動は赤外線吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルを測定することによって観測できます。これらは補完的な情報を提供します。

スペクトルの形

- ▶ 外部電界によって電荷+qの荷電粒子と電荷-qの荷電粒子がuだけ分かれるときの電気分極を求め、それから誘電率を求めました。
- ▶ その結果

$$\varepsilon_r = 1 + \mathbf{P}/\varepsilon_0 \mathbf{E} = 1 - (Nq^2/M_i \varepsilon_0)/(\omega^2 - \omega_0^2) \quad (7)$$

が得られました。

Lorentzの式

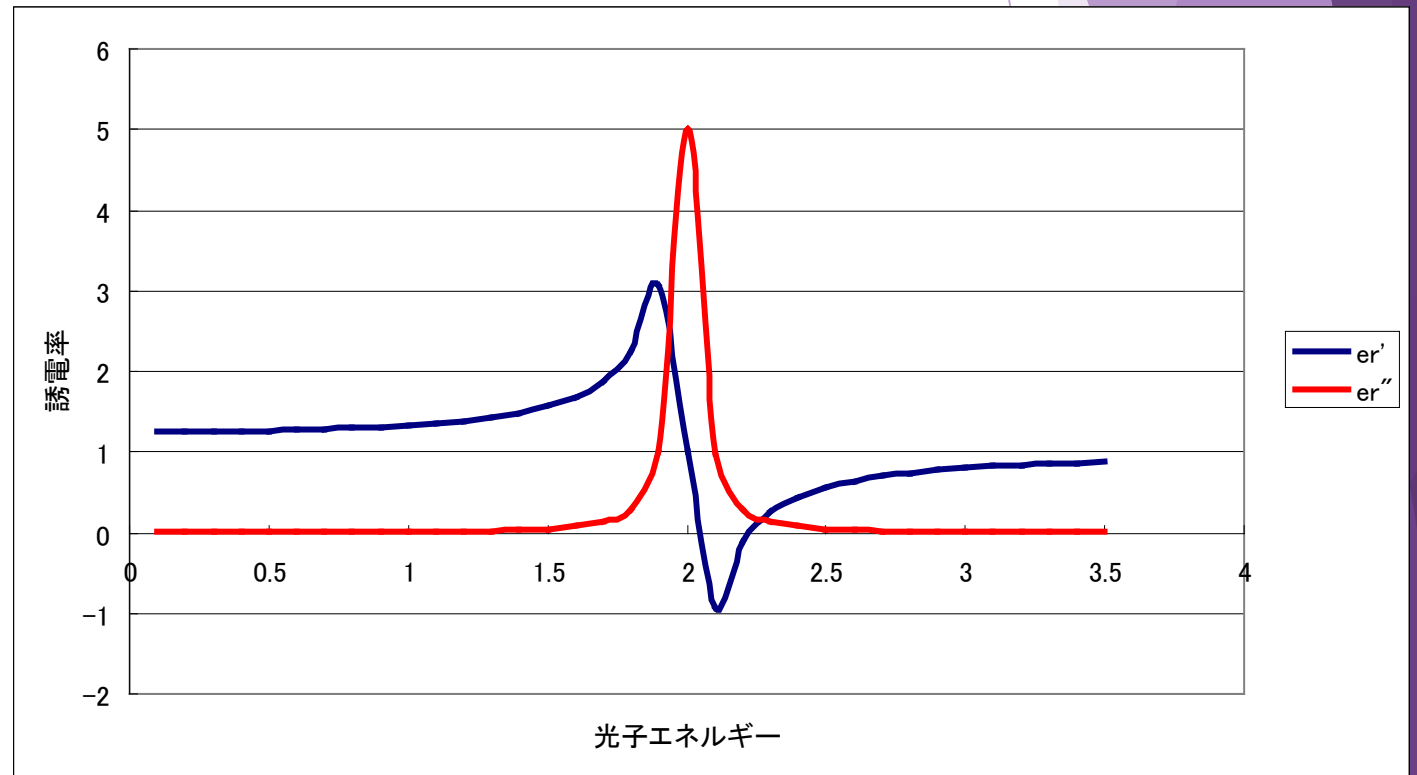
- ▶ 実際には格子振動にダンピング（減衰）がありますから、それを考慮して、運動方程式を解かねばなりません。
- ▶ その結果次式になります。

$$\varepsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$
$$\varepsilon_r'' = \frac{\omega_p^2\omega/\tau}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

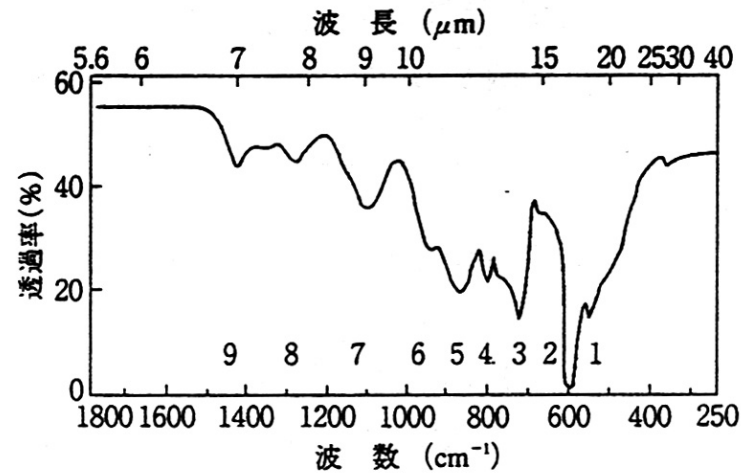
- ▶ $\omega_p^2 = Nq^2/M\varepsilon_0 = 1$, $\omega_0 = 2$, $1/\tau = 0.1$ として図を描くと次のスライドのようになります。

ローレンツ型分散曲線

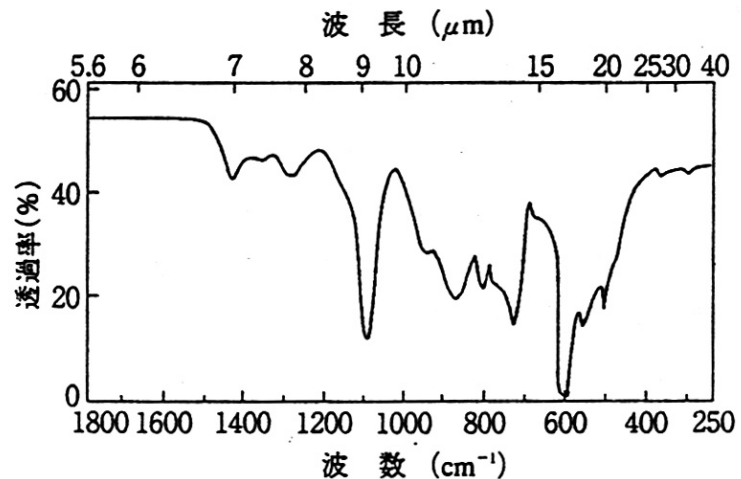
- ▶ 青が誘電率の実数部、赤が虚数部です。
- ▶ 虚数部が吸収を表します。



赤外吸収スペクトルの例

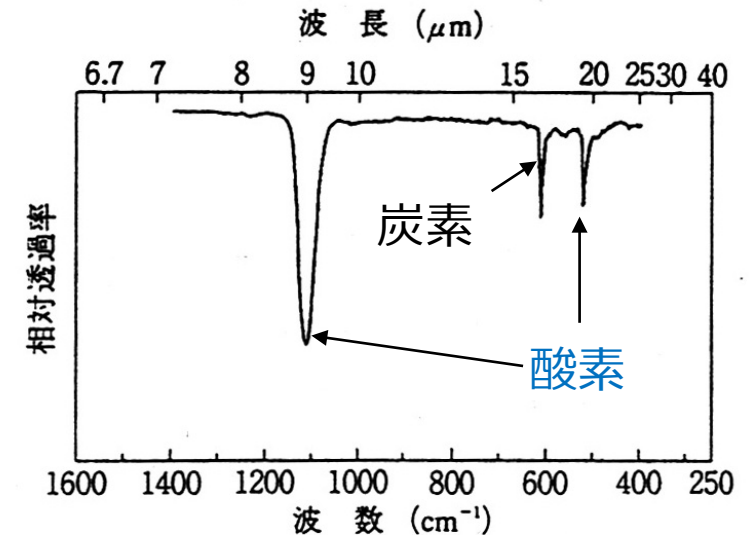


(a) 高純度 FZ 結晶



(b) CZ 結晶

▶ (a)はFZ法で作製された高純度のシリコンの赤外透過スペクトル、(b)はCZ法で作製されたやや純度の低いシリコンの赤外透過スペクトルです。



(c) 差スペクトル((b)-(a))

- (c)は(b)と(a)との差分スペクトルです。1106 cm^{-1} と515 cm^{-1} のピークは格子間酸素、607 cm^{-1} のピークは置換型炭素によるので赤外吸収から不純物濃度を決定できます。