

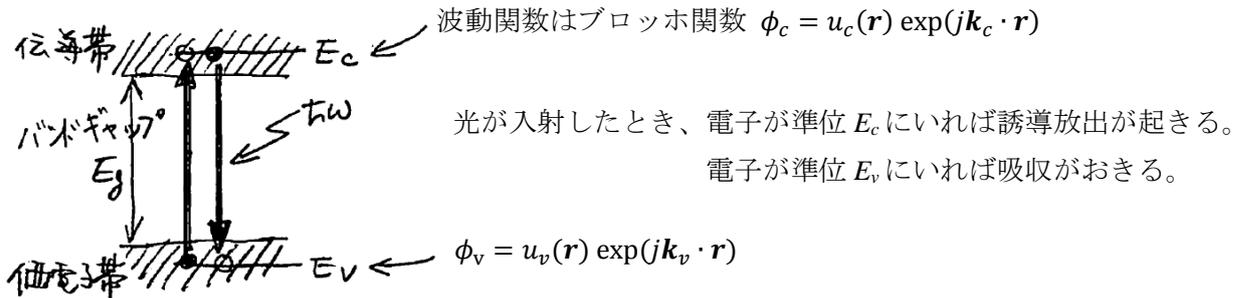
講義ノート 第5回

[教科書 3.1~3.2.1 節(p.40~46)、2.1 節(p.23~26)、2.4 節(p.34~36)、参考書 第3章]

- ・半導体の光吸収、光増幅、屈折率
- ・光吸収と放出、直接遷移と間接遷移
- ・光増幅利得
- ・発光
- ・屈折率、屈折率と光吸収・放出の関係 (クラマース-クロニヒの式)

ここまでで説明した電子と光の相互作用を使って、半導体の光吸収、光増幅、屈折率などをやや詳しく説明する。

光吸収と放出



エネルギー密度 u の光が入射したとき、電子 1 個の遷移確率/単位時間 は

$$Bu = |\mathbf{r}_{cv}|^2 \frac{\pi}{\epsilon \hbar} \underbrace{\delta(\hbar\omega - (E_c - E_v))}_{\text{エネルギー保存則}} u$$

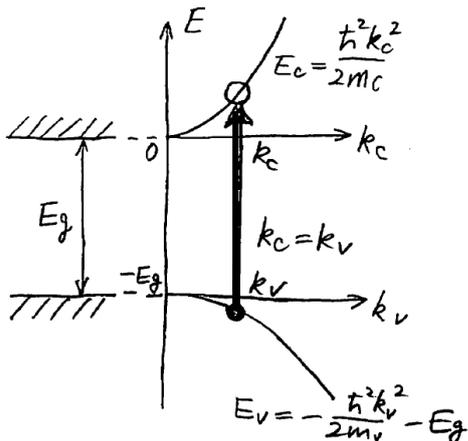
双極子モーメントの行列要素

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{cv} &= \langle \phi_c | \mathbf{r} | \phi_v \rangle = \iiint \phi_c^* \mathbf{r} \phi_v \, dx dy dz = \iiint u_c^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} u_v(\mathbf{r}) \exp\{-j(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}\} \, dx dy dz \\ &= 0 \quad (\mathbf{k}_c \neq \mathbf{k}_v \text{ のとき}) \\ &\cong \left(\iiint u_c^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} u_v(\mathbf{r}) \, dx dy dz = \langle u_c | \mathbf{r} | u_v \rangle \right) \quad (\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v \text{ のとき}) \end{aligned}$$

したがって、半導体の伝導帯と価電子帯の間の遷移は、次の条件を満たす必要がある。

$$\begin{cases} \mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v & (\text{運動量保存則、あるいは}\mathbf{k}\text{ 選択則ともよばれる}) \\ \hbar\omega = E_c - E_v & (\text{エネルギー保存則}) \end{cases}$$

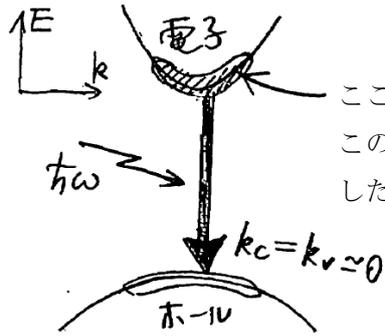
この条件を満たすエネルギー準位のペアは、 $\hbar\omega$ が指定されると 1 つだけしかない。



注:

- ・運動量保存則は、厳密には $\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v =$ 光子の運動量 が正しい。しかし、光子の運動量は非常に小さいので無視している。(前回の計算で、電子の動く範囲 \ll 光の波長 という近似を行ったことがこれに相当する。)
- ・双極子モーメントの長さは結局 $\langle u_c | \mathbf{r} | u_v \rangle$ となったが、 u_c と u_v は通常、対称性が異なるので、双極子モーメントが 0 となる場合はほとんどない。

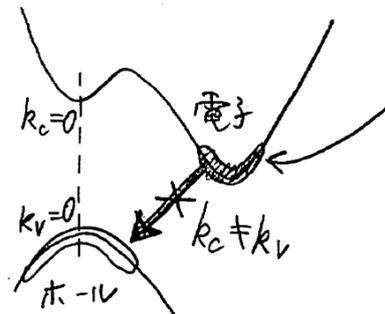
直接遷移半導体



ここが伝導帯で一番低いので、電子を注入したときに、ここに溜まる。
この場合、価電子帯側には運動量保存則を満たすホールがたくさんいる。
したがって、電子注入したときによく光る。

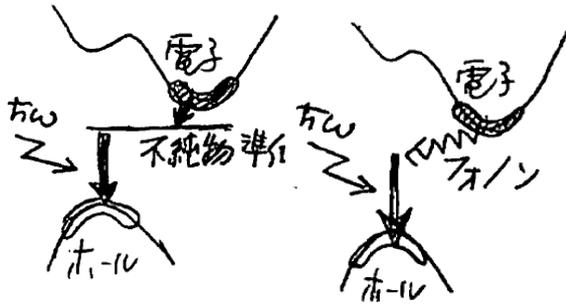
(例) GaAs, InP, (In_xGa_{1-x})As, GaN, ZnSe, ZnS など

間接遷移半導体

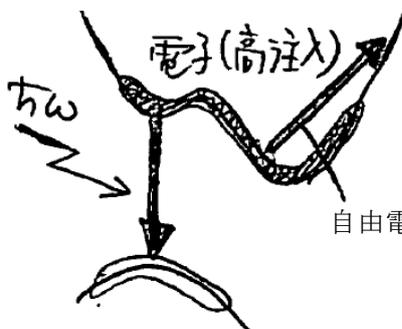


ここが伝導帯で一番低いので、電子を注入したときに、ここに溜まる。
ホールが一番溜まっているところとは $k_c \neq k_v$ となるので、
光の放出と吸収は非常に小さい。

(例) Si, Ge, GaP, AlAs など



$k_c \neq k_v$ でも不純物やフォノン (格子振動) から同時に
運動量をもらって、光によって遷移することは可能。た
だし、遷移確率は小さい。



電子注入を多くすると、運動量保存則を満たす準位にも電子が
溜まるようになる。

しかし、自由電子吸収も大きくなり、発光しても吸収されてしまう。

自由電子吸収 (フォノンを仲介とする伝導帯内の吸収遷移)

周期表

(一般的な傾向)

		III族 IV族 V族			
	B	C	N	O	
	5 10.81 Boron	6 12.01 Carbon	7 14.01 Nitrogen	8 16.00 Oxygen	
	Al	Si	P	S	
	13 26.98 Aluminum	14 28.09 Silicon	15 30.97 Phosphorus	16 32.07 Sulfur	
Zn	Ga	Ge	As	Se	
30 65.39 Zinc	31 69.72 Gallium	32 72.61 Germanium	33 74.92 Arsenic	34 78.96 Selenium	
Cd	In	Sn	Sb	Te	
48 112.41 Cadmium	49 114.82 Indium	50 118.7 Tin	51 121.76 Antimony	52 127.60 Tellurium	
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
80 200.59 Mercury	81 204.38 Thallium	82 207.2 Lead	83 208.98 Bismuth	84 (209) Polonium	

上へ行くほど、バンドギャップは大きくなり、また、間接遷移になりやすい。ただし、結晶構造が変わるとそうとも言えない (GaN など)。

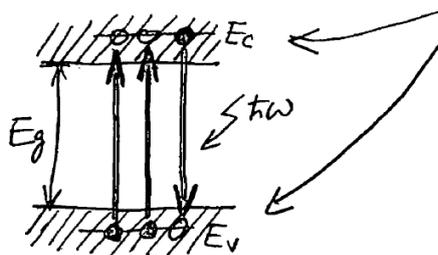
IV 族の両側へ離れるほど直接遷移になりやすい。

下へ行くほど、バンドギャップは小さくなり、また、直接遷移になりやすい。

以下の内容では直接遷移半導体を仮定する。

光増幅

正味の光放出



両方に電子がいるときは吸収も放出も起こる。

誘導放出する正味の電子数
= 誘導放出する電子数 - 吸収する電子数

● 誘導放出する電子密度 / 単位時間 $B \times f_c \times (1 - f_v) \times g_c(E_c) dE_c$ (入射光エネルギー $u = 1$ とした)

電子 1 個の誘導放出確率

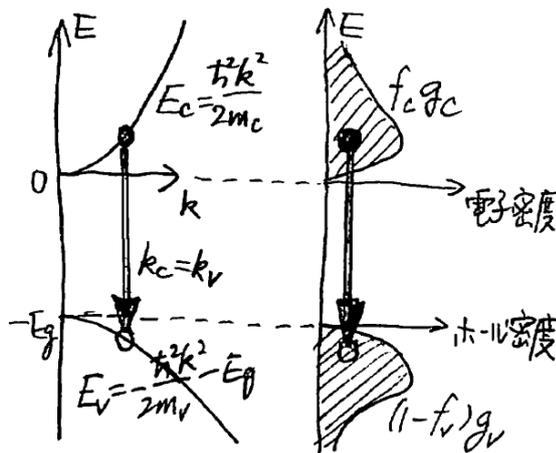
E_c に電子がいる確率

E_v に電子がいない確率

$$E_c \text{ と } E_c + dE_c \text{ の間の電子の状態密度}$$

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$$

$$g_c(E_c) = \frac{k^2 dk}{\pi^2 dE_c} = \frac{(2m_c)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_c}$$



● 吸収する電子密度／単位時間

$$B \times f_v \times (1 - f_c) \times g_v(E_v) dE_v$$

↑
↑
↑
↑
↑

電子1個の吸収確率
 E_v に電子がいる確率
 E_c に電子がない確率
 E_v と $E_v + dE_v$ の間の電子の状態密度

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} - E_g$$

$$g_v(E_v) = \frac{k^2 dk}{\pi^2 dE_v} = \frac{(2m_v)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{-E_v - E_g}$$

● 誘導放出する電子の正味の密度

$$N = \text{誘導放出する電子密度} - \text{吸収する電子密度}$$

$$= B f_c (1 - f_v) g_c(E_c) dE_c - B f_v (1 - f_c) g_v(E_v) dE_v$$

$$= B [f_c (1 - f_v) - f_v (1 - f_c)] g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv}$$

$$= B (f_c - f_v) g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv}$$

$$= \frac{\pi}{\epsilon \hbar} R_{cv}^2 (f_c - f_v) g_{cv}(\hbar\omega)$$

$$R_{cv} = e \langle u_c | \mathbf{r} | u_v \rangle$$

$$E_{cv} = E_c - E_v$$

$$g_{cv}(E_{cv}) = \frac{k^2 dk}{\pi^2 dE_{cv}} = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m_c m_v}{m_c + m_v} \right)^{3/2} \sqrt{E_{cv} - E_g}$$

($g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv} = g_c(E_c) dE_c = g_v(E_v) dE_v$)

(問) 上記の g_{cv} 、および、 g_c , g_v , g_{cv} の間の関係式を導出せよ (まず E_{cv} を k で表してから計算)

入射光エネルギー密度が u のとき、誘導放出する正味の電子密度は uN 。

これは誘導放出する光子数に等しいので、放出するエネルギーは $uN \times \hbar\omega$ 。

したがって、光のエネルギー変化は

$$\frac{du}{dt} = uN \times \hbar\omega = (N\hbar\omega)u$$

この式にしたがって光のエネルギーは時間とともに増加する (増幅される)。

時間とともに光が z 方向に進行する場合は、 z 方向に沿った光のエネルギーの変化は

$$\frac{du}{dz} = \frac{1}{v} \frac{du}{dt} = \frac{N\hbar\omega}{v} u \equiv gu$$

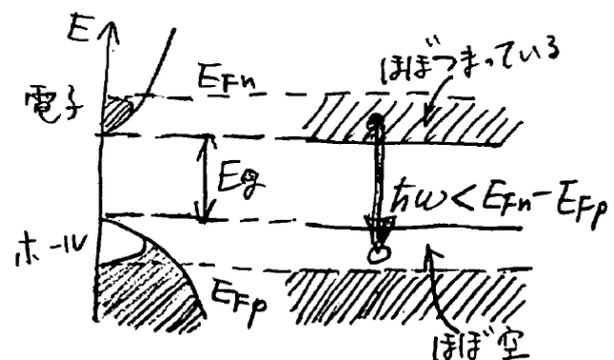
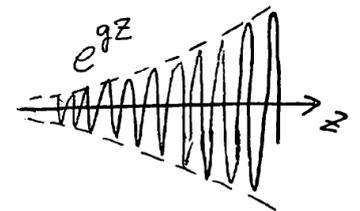
単位長さあたりのエネルギーの増加率 (増幅の利得係数) は

$$g = \frac{N\hbar\omega}{v} = \omega \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \pi R_{cv}^2 (f_c - f_v) g_{cv}(\hbar\omega)$$

$$\begin{cases} f_c > f_v & \rightarrow g > 0 \text{ 増幅} \\ f_c < f_v & \rightarrow g < 0 \text{ 減衰 (吸収)} \end{cases}$$

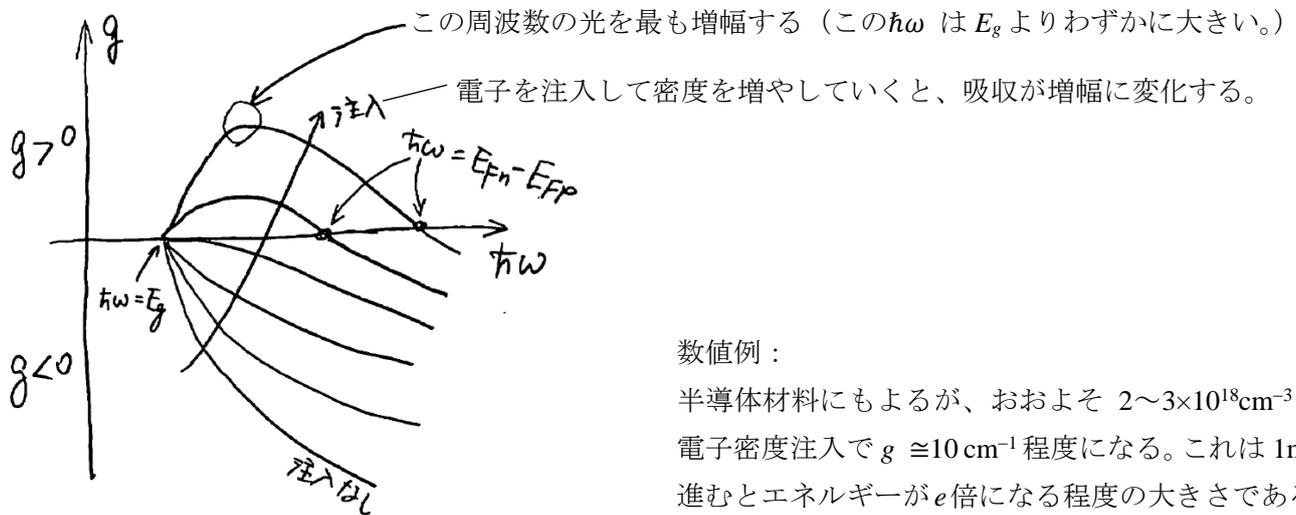
増幅のためには $f_c > f_v$ が必要、つまり伝導帯の電子密度 > 価電子帯の電子密度 (反転分布)。

$f_c > f_v$ となるためには、伝導帯と価電子帯のフェルミ関数の擬フェルミ準位 E_{Fn} と E_{Fp} に対して、 $E_{Fn} - E_{Fp} > \hbar\omega$ が成り立つ必要がある (f_c と f_v の式から導出可能であるが、右図でその様子がわかる)。



以下に示すように、電子とホールを注入していくと $E_{Fn} - E_{Fp}$ が増加し、この条件（半導体の反転分布条件）が満たされるようになる。

利得のスペクトル（光の周波数に対する依存性）

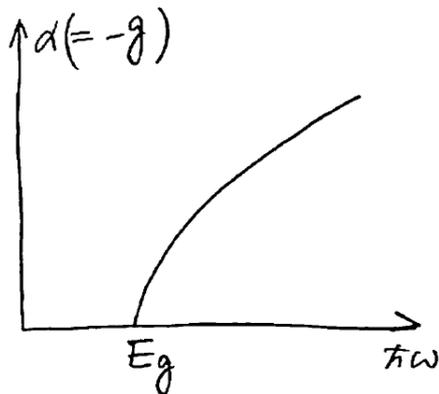


数値例：

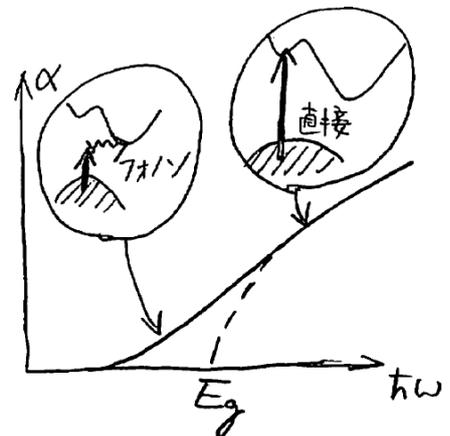
半導体材料にもよるが、おおよそ $2 \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の電子密度注入で $g \cong 10 \text{cm}^{-1}$ 程度になる。これは 1mm 進むとエネルギーが e 倍になる程度の大きさである。

吸収のスペクトル

電子注入がないとき、 g の式で $f_c \cong 0$ 、 $f_v \cong 1$ であり、吸収係数 $\alpha = -g$ は下図のようになる。



(参考) 間接遷移半導体の吸収スペクトル



(問) 電子注入がないとき吸収係数 α の周波数依存性(上図)はどのような関数形になっているか。上で説明した利得係数 g および g_{cv} の式から推定せよ。

発光

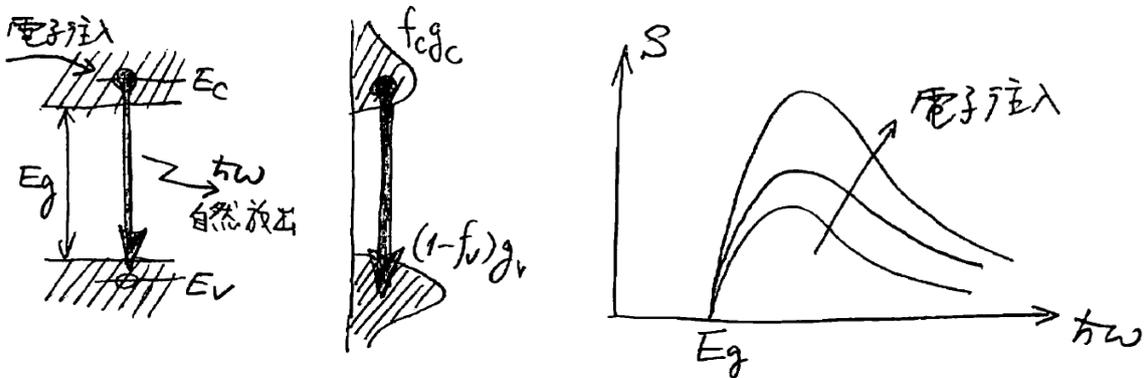
自然放出される光エネルギー密度（単位時間あたり周波数 f と $f+df$ の間に放出される光のエネルギー密度）は

$$\begin{aligned}
 S &= A f_c (1 - f_v) g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv} \\
 &= \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} B f_c (1 - f_v) g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv} \\
 &= \frac{2\omega^3}{\varepsilon c^3} R_{cv}^2 f_c (1 - f_v) g_{cv}(E_{cv}) dE_{cv}
 \end{aligned}$$

{
 係数が A になっている以外は誘導放出と同じであるが、
 誘導放出と異なり、吸収を差し引く必要はない。

電子注入がないとき、 $f_c \cong 0$ 、 $f_v \cong 1$ となるので $S = 0$ 。

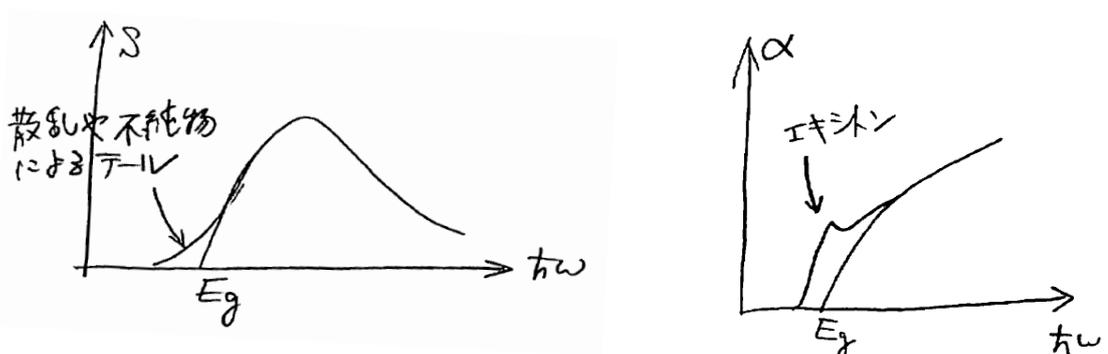
電子とホール注入で S が生じる（発光する）→ LED に使われる（後述）。



(参考) これまでの誘導放出、吸収、自然放出では、 $\hbar\omega < E_g$ では吸収や発光は起こらない。

バンドギャップの中にはエネルギー準位は存在しないから当然である。しかし、前回説明したように、電子の散乱のためにエネルギー保存則に不確定性が生じ、 $\hbar\omega = E_g$ の付近には $\hbar\omega < E_g$ でも完全には 0 にならない吸収や発光が存在する。

また、エネルギーギャップ内に不純物準位やエキシトン準位（電子とホールがクーロン引力でペアになってエネルギーが低くなった状態）がある場合は $\hbar\omega < E_g$ でも九州や発光が存在する。



屈折率

ここでは光吸収・放出と屈折率が独立でなく、一定の関係があることを示す。

誘電率と屈折率

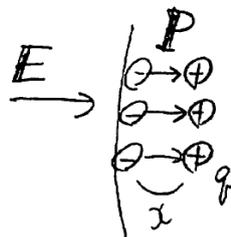
$$P = nqx$$

分極

↑ ↑ ↑

固体中の電荷密度 電荷 移動量

(電子やイオンなど、固体中で
移動した電荷の密度)



$$\text{電子分極} \quad P = nex$$

P は外部からの電界 E で生じるので

$$P = \epsilon_0 \chi E$$

↑

電気感受率

$$\text{電束密度} \quad D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + \chi) E$$

ε_r 比誘電率

入射電磁波の電界を $E_0 e^{j\omega t}$ (複素表示) とすると、分極も同じ周波数で応答するので $P_0 e^{j\omega t}$ と書いて、

$$P_0 = \chi(\omega) E_0 = \{\chi'(\omega) - j\chi''(\omega)\} E_0$$

分極の振幅には虚数成分が生じる。つまり、電界から位相が遅れる。 $\omega \rightarrow 0$ (静電界) では実数部のみ。

(具体的な例として自由電子による分極を第3回の資料で説明した。)

$$\text{比誘電率} \quad \hat{\epsilon}_r = 1 + \chi = \underbrace{(1 + \chi')}_{\epsilon'_r} - j \underbrace{\chi''}_{\epsilon''_r}$$

$$\text{屈折率} \quad \sqrt{\hat{\epsilon}_r} = \sqrt{1 + \chi} = \sqrt{(1 + \chi') - j\chi''} = \sqrt{\epsilon'_r - j\epsilon''_r} = n - j\kappa$$

要するに、物質では入射電界で分極が発生するので、誘電率が真空と異なる。

このとき、
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{誘電率の実部は分極の実部から発生、} \\ \text{誘電率の虚部 (消衰係数) は分極の虚部 (位相遅れ) から発生。} \end{array} \right.$

分極の実部と虚部は独立ではない。

電界が原因で分極が発生するという因果関係 (因果律) がある場合は、実部と虚部は一定の関係で結ばれている。したがって $\chi'(\omega)$ と $\chi''(\omega)$ も独立ではない。

これは、分極に限らず電気回路などでも、入力 (ここでの電界に対応) に対する応答によって出力 (ここでの分極に対応) が生じるなら (言い換えると、因果律が成り立つなら)、応答関数 (入力と出力の振幅比、ここでの $\chi(\omega)$ に対応) の実部と虚部の間には一定の関係がある。



$\chi'(\omega)$ と $\chi''(\omega)$ には次の関係が成り立つ。

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \chi''(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases}$$

ただし、式中の P は積分を次のように行う記号（主値積分）

$$\text{P} \int_0^{\infty} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{a-\delta} + \int_{a+\delta}^{\infty} \right) \quad (a \text{ は特異点。被積分関数の分母が } 0 \text{ になる点})$$

（導出は省略する。複素平面上の積分で導出する方法と、フーリエ変換を対称と反対称の関数に分けて行う方法などがある。）

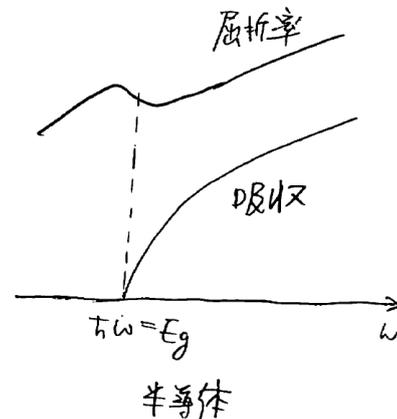
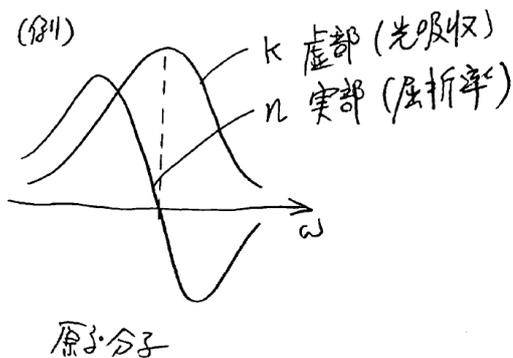
したがって、比誘電率にも次の関係が成り立つ。

$$\begin{cases} \epsilon'_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon''_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon''_r(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon'_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases}$$

また、屈折率も同様である。

$$\begin{cases} n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \kappa(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega n(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases}$$

したがって、光吸収・放出と屈折率は独立ではない。



半導体の伝導帯と価電子帯の間の電子遷移（バンド間遷移）による光吸収や増幅も、屈折率と関係している。

電子注入により、吸収や増幅のスペクトルが変化すると、屈折率もわずかに変化する。

自由電子吸収（第3回資料）も屈折率の変化に寄与している。

電子を注入すると、バンド間遷移と自由電子吸収に対応して屈折率も変化する。

電子密度 10^{18} cm^{-3} 程度の注入に対して、屈折率変化はもとの屈折率変化の1%くらい減少する。

これは非常に小さいように見えるが、実は光導波路など屈折率差を利用している構造に対しては、非常に大きな影響を与える。

たとえば、全反射の臨界角すれすれに光を入射しておいて、電子注入による屈折率変化で全反射を起こさせたり起こさせなかったりを制御して、光スイッチを構成することもできる。