講座

「分 光 学 の 基 礎」

第 6 講 固体に於ける光吸収スペクトル II

新 井 敏 弘

筑波大学 物理工学系 茨城県新治郡桜村 (〒305)

(1984年10月15日受理)

Introduction to Spectroscopy

VI. Absorption Spectrum in Solids II

Toshihiro ARAI

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Sakura, Niihari, Ibaraki 305

(Received October 15, 1984)

1. は し が き

5 講では主として完全結晶と光との相互作用を取り扱い、完全結晶中での各種励起状態による光の吸収について述べた。しかし現実の世界には言うまでもなく完全結晶はない。特に半導体やイオン結晶の諸性質は結晶の不完全性や結晶中の不純物の量によって左右される。光学的性質も勿論これら欠陥や不純物の存在によって多彩な現象を示す。例えば、ある種の宝石の色はその中に含まれている不純物イオンの作る電子準位による光の吸収でできているし、半導体レーザーをはじめとして色々の固体発光の多くは、不純物準位等を介した再結合による発光である。更に欠陥・不純物の混入によって音子状態も変化するし、電子遷移と音子の相関もかなり異なってくる。したがって、結晶中に欠陥や不純物が入った時にどのような電子準位や音子（フォノン、量子化された格子振動）状態が作られるかを眺めることは固体分光学上、更には応用上からも欠くことの出来ない重要な事柄である。一言で欠陥や不純物と言うが、その種類は非常に多い。例えば転移や不純物の集合したものや、母体結晶の原子 1 箇だけが抜けた

ような空孔点欠陥、又欠陥や不純物濃度が若干多くなり、それらの間に相互作用を生じたもの等、色々のものがある。それが光学的性質に益々変化をもたらすことになるのだが、この様に多種類の事象を画一に扱うことは勿論不可能であるし、またそれら一つ一つ説明することも不可能なので、ここでは主として点欠陥* のみを扱うことにする。又若干の電子-格子相互作用を扱うことにする。

2. 不純物・欠陥による電子準位

2.1 一般的展望

結晶中の点欠陥の多くは、後述するように、局在準位と共鳴準位を形成する。そのうち、光学的に特に興味があるのは局在準位である。局在準位の局在性は、欠陥のポテンシャルの拡がりや深さに強く関係し、それによって近似法が異なり、画一的に取り扱うことは出来ない。ポテンシャルの拡がりや深さが非常に狭く、格子間距離よりかなり小さいと仮定できるとすれば自由空間の原子と類似した状態にあるだろうと類推できるし、逆にポテンシャルの拡がりや深さが大なら、結晶中の自由担体の状態からの変化で近似できそうだと考えられることから、近似法が個々の場合異なるだろう事は理解して頂けると思う。個々の問題の扱いを紹介することは専門書¹⁾にゆずることにし、この節では何故ポテンシャルの深さで扱いが異なる

* これからはことわらぬ限り欠陥と書く。又それは孤立不純物も含むものとする。

のかの展望をし、後節の話の導入を行うにとどめる。

今結晶中に一つの点欠陥がある場合を考える。5講と同じように、断熱近似と一電子近似を仮定する。完全結晶のハミルトニアンを H_0 、欠陥を含んだハミルトニアンを H とすれば、欠陥が存在することによるその変化 h は

$$h = H - H_0 \quad (2-1)$$

と書ける。 H_0 は一電子有効質量近似で書けると仮定すれば*、 h もまた有効一電子ポテンシャル V_1 であらわせる筈である。したがって (2-1) 式は

$$H = H_0 + V_1 \quad (2-2)$$

と書ける。問題は完全結晶に V_1 なる摂動が加わったと考えればよい。定常解 Φ_0 が

$$H_0 \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2-3)$$

を満足する一電子の状態 ϕ_i の積の和であらわせるとして** H の解 Φ は

$$\Phi = \Phi_0 \exp \left(-i \frac{\varepsilon_T}{\hbar} \cdot t \right) \quad (2-4)$$

であるとする。ただし ε_T は ε_i の和のエネルギー

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \varepsilon_T \quad (2-5)$$

である***。そしてこの Φ はポテンシャル V_1 の影響の外の時では

$$H_0 \phi_{jk} = \varepsilon_{j,k} \phi_{j,k} \quad (2-6)$$

なる完全結晶のブロッホ関数 ϕ_{jk} と一致すると言う条件をつければよい。したがって計算の段階に於て一電子のシュレーディンガー方程式 (2-3) を自己無撞着に解きポテンシャル V_1 を求めることが必要である。又その際に波動関数 ϕ_i には、i) 電子のハミルトン関数 $g(\phi_i)$ に対して極値である。ii) ϕ_i は規格化されていると言う条件がつく****。更に問題を精度よく扱うには、クーロン自己斥力、交換及び軌道間の相関補正、格子歪なども加える必要があるが、ここではそれにはふれない。ここで欠陥準位計算の大筋を示したのは、その解に2つの場合があることを理解して頂きたかった為である。すなわち (2-5) 式の ε_T が完全結晶の禁止帯内にある場合と、許容帯内にくる場合である。前者は局在状態を与え、その波動関数の振巾は V_1 の与えられているすなわち欠陥のある場所

から遠ざかるにつれて指数関数的に減衰する。後者の波動関数は V_1 の有効でない遠方ではブロッホ関数と一致しており、 V_1 の近傍ではブロッホ関数の節構造や振巾が変化する形になっている。これは非局在状態であり完全結晶のエネルギー準位分布を若干かえる。しかし普通欠陥の状態数はあまり多くないので、光学測定にすぐかかる程大きな変化はなく光学的性質は不変であると言っても過言ではない。したがって、今後は局在状態にのみ着目することにする。いづれにせよ大筋で示したような非一様な一電子問題を解く第一の問題は、 V_1 が有効である範囲内に拡がった適当な基本関数の組をいかにえらぶかにあり、そのえらび方は結晶の周期ポテンシャル V と V_1 との相対的大きさによって異なってくることは推定できよう。式ではわかりにくいと思われるので、このあたりの事情をモデル化して Fig. 1 に示した。前の記述およびこの図から分るようにポテンシャル V が浅くかつ拡がっている場合には、一つのエネルギー帯の波動関数だけを用いて不純物の波動関数を展開する近似法が可能である。一方ポテンシャル V が深くかつ狭い場合には不純物の原子的性質が強くとらわれると考え、不純物およびそのごく近傍の局在した原子の波動関数をもってその波動関数を示すいわゆるタイト結合近似法が可能である。以下それについて述べよう。

2.2 浅く拡がったポテンシャルを持つ欠陥に対する有効質量近似

もっとも単純な不純物の代表として、4価の Ge, Si 等の半導体結晶中に、1価原子の異なった Sb や In が置換型に入った場合を考えよう。Sb が入ったとすれば、Sb は5個の最外殻電子を有するから、結合手として4個の電子が使われ後に1個の電子が残る。その1個の電子は Sb から離れて自由電子となろうとすると、Sb が+にイオン化するため、クーロン束縛力を受けることになる。半導体の誘電率 ε_0 は大きいので、このクーロン力は強いシールドを受けてポテンシャルは拡がっており、その中に多くの格子点を含む。したがって余分の1個の電子は僅かなエネルギーで自由電子になるであろうから、この電子の波動関数は伝導電子の波動関数だけを用いて展開可能だと考えられる*。

伝導体が縮退がなく且つ等方的で (誘電率 ε_0 も有効質量 m^* も等方的)、 $\vec{k}=0$ に極小をもつとして具体的に書けば

* 5講 2.1 参照。

** H_i は各電子に対するハミルトニアン。

*** 添字 i は電子を示し、 N 箇あるとしている。

**** エネルギー値が極値になる。

* 摂動は $-e^2/\varepsilon_0 r$ でなめらかである。又完全結晶の波動関数 $\phi_{n,k}$ は完全直交系であるから、一つのバンドに付属する局在準位は一つのバンドの底の附近の波動関数のみで展開できる。

Fig. 1. (A) 拡がった欠陥中心と, (B) 局在中心のポテンシャル. およびそれらの作る準位のエネルギー帯中の位置の模型図.

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2-7)$$

となる. 2・1 節を参照して

$$(H_0 + V_I)\phi = \left(H_0 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r}\right) \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2-8)^*$$

と書ける. (2-8) 式に $\phi_{\vec{k}}^*(\vec{k}, \vec{r})$ を掛け積分し

$$\{\epsilon_0(\vec{k}) - \epsilon\} a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k} | V_I | \vec{k}' \rangle a_{\vec{k}'} = 0 \quad (2-9)$$

を得る**. 更に $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ をかけて $\vec{k}$ についての和をとれば, 第1項は

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} \{\epsilon_0(\vec{k}) - \epsilon\} a_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\ &= \{\epsilon_0(-iV) - \epsilon\} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (2-10)$$

となる. 今

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2-11)$$

とおけば (2-10) 式は

$$[\epsilon_0(-iV) - \epsilon] F(\vec{r}) \quad (2-12)$$

となる. 一方第2項は V_I の変化は $\phi_{\vec{k}}$ の変化に較べてゆるやかであるから積分の外に出すことができ

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle \vec{k} | V_I | \vec{k}' \rangle a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} &= V_I \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int \phi_{\vec{k}}^*(\vec{k}, \vec{r}) \phi(\vec{k}', \vec{r}') d\vec{r}' \cdot a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= V_I \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= V_I \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= V_I F(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2-13)$$

(2-12) 及び (2-13) より

$$\{\epsilon_0(-iV) + V_I\} F(\vec{r}) = \epsilon F(\vec{r}) \quad (2-14)$$

をうる. ϵ_0 は完全結晶のエネルギーであるから, 有効質量 m^* を用いれば

$$\epsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}$$

* 有効一体ポテンシャルとして $-e^2/\epsilon_0 r$ とする. よって添字 i はない.

** 以後 ϵ_0 は誘電率, それ以外の ϵ はエネルギーを示すことに注意されたい.

Table I. Si 中の donor 不純物のスペクトル及びそのエネルギー差の測定及び計算値を示す

Spectrum	Energy ($\times 10^3$ eV)				Energy difference ($\times 10^3$ eV)		
	P	As	calc.		P	As	calc.
1s $\rightarrow$ 2p, $m=0$	34.5	42.27	18.1	$\rightarrow$	5.0	5.2	5.0
1s (1) $\rightarrow$ 2s (5)		44.66					
1s $\rightarrow$ 2p, $m=\pm 1$	39.5	47.47	23.1	$\rightarrow$	3.1	3.25	3.0
1s $\rightarrow$ 3p, $m=0$		48.35	23.3				
1s $\rightarrow$ 3p, $m=\pm 1$	42.6	50.72	26.1				

(a)

(b)

との差は $3.0 \sim 3.25 \times 10^{-3}$ eV である。この事実は s 状態特に 1s 状態のエネルギー理論値が悪く、他の状態の理論値は正しい値を与えていることを示している。有効質量近似で求めた 1s 状態のエネルギーは実験値よりかなり小さい。有効質量近似では、不純物イオンの電荷を $+e$ と考えているが、イオンの内部に入っていくに従ってイオン芯の電子による核電荷の遮蔽は不完全になって行き、中心部分附近でははだかの核の電荷が作用すると考えられる。したがって中心部附近のポテンシャルは誘電率遮蔽のかかったクーロン場よりかなり深くなっている。このことは後に述べる局在性の強い欠陥ではポテンシャルが深くなり、今述べた有効質量近似が使えなくなること暗示している。今のことをもっと精密に言うと、水素模型では方位量子数 l の波動関数は $r \approx 0$ で r^l で変化するので、 $l \neq 0$ すなわち s 状態以外はこの中心附近の短距離ポテンシャルの影響を受けないが、 $l=0$ すなわち s 状態、特に半径の小さい 1s 状態は強い影響を受けるので正しいエネルギー値が計算されない。正しい 1s 状態を求めるには Hartree ポテンシャルを求めて行くのが本当だが、通常は実験より求めた不純物のイオン化エネルギー ϵ_{1s} を使い、その他に式 (2-11) で定義されている関数 $F(r)$ が $r=\infty$ で 0 になる境界条件を付加して、(2-21) 式を解く。この場合 ϵ_1 は (2-21) の固有値にはなっていないから、 $F(r=0)$ は無限大になってしまう。したがってもう一つの条件を付加する必要がある。即ち正しいポテンシャルとクーロンポテンシャルが等しくなる距離を r_s とし、 $r < r_s$ における $F(r)$ は一定で $F(r_s)$ に等しいと置く。このような半現象論的扱いより、(2-16) 式で与えられている関数 $\phi(0)$ を求め、存在確率 $|\phi(0)|^2$ を計算して見ると、その値は実験値とかなりよく一致する。又励起 s 状態すなわち 2s などの正しいエネルギー値は、1s の実験値 ϵ_{1s} と有効質量近似で求まる ϵ_{1s}^{eff} とを

$$\epsilon_{1s} = \epsilon_{1s}^{eff} / (1 - \delta)^2 \quad (2-23)$$

Fig. 3. Si の価電子帯の頂上附近のエネルギー帯構造の模型図。(a) $\vec{k}$ の関数としてのエネルギー、(b) 等エネルギー線。

なる関係で結ぶことによって求まる量子欠損数 δ を用いて、

$$\epsilon_{2s} = \epsilon_{1s}^{eff} / (2 - \delta)^2 \quad (2-24)$$

から求める。このようにして求めたエネルギー値と実験値の一致は非常によい。

Ge, Si に 3 価の不純物 Al, B, Ga 等を添加すると価電子帯のすぐ上の所に浅い準位すなわち浅いアクセプター準位が出来る。この場合にも上で述べた有効質量近似が用いられるが、Fig. 3-(a) に見られるように価電子帯の頂上は $\vec{k}=0$ にあるかわりに四重に縮退しており、更にエネルギー値の近い所に二重に縮退したバンドが存在しているので*、(2-7) 式は 6 元連立方程式となってしまう。また等エネルギー面は球ではなく Fig. 3-(b) に見られるように弯曲している。この異方性と、バンドの分裂を考慮に入れないと不純物準位は簡単な水素型模型の解とは異なってくる。しかし近似的には各バンドに対して水素型のエネルギー準位が付属したと見てよく、実験値との差も 1s 状態をのぞいてそれ程大きくない。これらについての精しいことは省略するが、一つ注意を喚起した

* 縮退度はスピンも考慮している。又スピン軌道相互作用を考えなければこのバンドは 6 重縮退となる。4 重縮退バンドは $J=3/2$, 2 重縮退バンドは $J=1/2$ 。

Fig. 4. 等価のエネルギー帯極値をもつ物質に矢印の方向から一軸性の力を印加した時のエネルギー帯極値のエネルギー値の動き。各線は等エネルギー線を示している。(図は2次元表示、実線は印加前、破線は印加後)

いことは、このように複雑な準位をより精しく調べる為には外力を印加した状態での分光スペクトルを行うのが大変有効であると言うことである。例えば Fig. 4 のように等価な複数個のバンド極小がある場合、Fig. 4 に矢印の方向から1軸性圧力を印加すれば一組のバンドの極小のエネルギーは増加するが、それと直角をなしている方向にある1組の極小のエネルギーは逆に減少する。したがって各バンドに付随している不純物も等価ではなくなり2種類になり吸収線の様子が変わることもある。又磁場を印加すれば、簡単な球対称のパラボリックバンドの時でもバンドは

$$\varepsilon = (\hbar k_z^2 / 2m^*) + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + g \beta M_z H \quad (2-25)$$

のような半連続的な準位に分裂する。ただし磁場は z 軸方向にかけた。ここで β はボアーマグネトン、 n はランダウ量子数、 ω_c はサイクロトロン周波数で $\omega_c = eH/m^*c$ 、 M_z は z 方向に沿っての角運動量子数、 g は g 値である。磁場 H がそれ程大きくない場合には*、各ランダウ準位に不純物準位が付属したようになり、光学遷移には $\Delta n, \Delta M_z$ についての遷移則もでてくるので**母体結晶の

* しかしランダウ分裂>不純物準位間隔。

** 異なったエネルギー帯間では、 $\Delta n=0$ 且つ $\vec{E} \parallel \vec{H}$ で $\Delta M_z=0$, $\vec{E} \perp \vec{H}$ で $\Delta M_z=+1$ (左廻り円偏光), $\Delta M_z=-1$ (右廻り円偏光)。同一エネルギー帯間では $\Delta n \pm 1$, $\Delta M_z=0$ 左廻り円偏光。

吸収線だけでなく不純物による吸収線も分裂するので、各準位の様子をしらべるのに役立つ。光磁気効果については紙面があったら後述する。

不純物の濃度が高くなって不純物の波動関数同志が重なり合ってくるようになると当然の事ながら不純物もはや局在しなくなる*。どの程度の濃度かは結晶や不純物の種類にも関係するので一概には言えないが $10^{18} \sim 10^{20}$ 箇/cm³ 位と見てよいだろう。不純物の波動関数のひろがりから考えて、主量子数 n の大きい準位すなわち、バンドの底に近い高いエネルギー準位から局在性がやぶれ連続帯になる。したがって Fig. 5 に示すようにバンドの底が禁制帯に向って尾を引いたような形になる。精しいことはすべて割愛するが³⁾、その時の尾の部分の密度 $\rho(\varepsilon)$ は、

$$\rho(\varepsilon) \propto \exp[a(\varepsilon - v)^n] \quad (2-26)$$

の形で与えられる。ここで v は平均ポテンシャル、 a と n は定数で、 $n \approx 0.5 \sim 2$ の値をもつ。その時 $\hbar \omega < \varepsilon_g$ での吸収係数 α のエネルギー及び温度変化は

$$\alpha \propto \exp \left[\frac{\sigma(\hbar \omega - \varepsilon_g)}{T^*} \right] \quad (2-27)$$

で与えられ**、吸収係数は光のエネルギーに対し指数関数的に変化する。ここで σ は定数で普通 $0.5 \sim 1$ の値をもつ。又 T^* は

$$2kT^* = \hbar \omega_0 \coth(\hbar \omega_0 / 2kT) \quad (2-28)$$

Fig. 5. 浅い不純物を多量に添加した時のエネルギー帯の裾引きの様子。

* 局在性の高い不純物では濃度を濃くすると複合中心ができるが、局在性の低い不純物では顕著な複合中心は見られない。

** 温度すなわち格子振動はポテンシャルのゆらぎを導き、温度が高くなるとエネルギー準位の分布の巾を大きくする。

で与えられる。但し ω_0 は零点振動周波数である。

2価以上電荷の異なる不純物は通常深い準位を形づくっており、後の節で述べる近似が考えられるが、その基本的な考え方は基底状態では複数箇の電子（正孔）が局在していることである。従って、局在ポテンシャルの井戸の中に局在して欲しい電子数だけの準位がなければならない。そしてある電子が励起されれば、それによってポテンシャルは変化を受けるから励起状態での格子の安定位置も変りあらたな平衡位置にくる。例えば Ge, Si 等半導体中に Au や Cu のような不純物が混入した場合基底状態 Cu^{3+} 、励起状態 Cu^{2+} 共、禁止帯内に準位を作るが、その局在ポテンシャルは夫々異なり、各々について考える必要がある。半導体中の深い準位でも、その励起状態では電子はひろがっているから、励起状態間のエネルギー間隔については有効質量近似で与えられる値と実験値とは一致していることが Zn, Cd 等で示されていることを付言しておく。

更に蛇足と思うが、これらの準位の分光測定では試料を液体ヘリウム温度迄冷却する必要があるので特別な場合をのぞいて、価電子帯からドナー準位等への電子遷移による吸収は観測されない。それらを見るためには、例えば浅いドナー不純物とアクセプター不純物を同時に添加し、浅いドナー不純物から放出される过剩電子をアクセプターに捕獲させる。すなわち補償法によりドナー不純物を空にして*、電子が捕獲できるようにしておく必要がある。 Cu^{++} の状態なども補償法により光学的に調べることが可能になるなど、補償法を活用することによって色々な準位をしらべることが可能になる。更にレーザー等の強力光束と通常光とを同時に照射する2光束法により不純物状態を観測する方法も有用である。即ち強力光によって不純物を励起し上で示した補償法と同じように光学遷移可能な状態にしておき、そこに通常光を照射し吸収や光放射を調べる。この方法によれば普通では観測不能な励起状態等も測定できるし、更に励起状態の緩和時間なども調べることも出来るので、その方法の活用が大いに期待される。

Fig. 6 に Brooks によって示された Si 中の各種不純物のエネルギー準位を示した。

2.3 深い準位

1.1 で示したように欠陥のつくるポテンシャルが深い場合には強く局在しその拡がりは数格子定数位になる。時としては格子定数以下の場合もある。Ge, Si 中の3価5価 Li 以外の不純物や化合物半導体中の遷移金属不純物等のつくるいわゆる深い準位、またイオン結晶中の欠

Fig. 6. Si 中の各種不純物のエネルギー準位の位置。

陥や不純物準位である。これらの準位を扱う理論は数多く提出されているが、その局在の程度によって扱い方はかなり異なってくる。例えば局在性があまり強くない場合には、1.2 で 1s 準位の補正の所で述べた量子欠損の方法²⁾ やイオン化エネルギーを用いた半経験的ないわゆる Extended Hückel 法⁴⁾、完全に重なり合いを無視したやはり経験的な CNDO (Completely Neglected Difference Overlap) 法⁶⁾、バンド計算と同様な方法⁶⁾等が有効である。特に Baraff 等の方法⁶⁾はポテンシャル、電荷分布、状態密度を自己無撞着に解くので有用性が高い。局在性が高く拡がり方が格子定数程度の場合には、周囲の原子の幾何学的配置を考慮して有効ポテンシャルを定めそれを不純物原子準位の摂動として扱ういわゆる結晶場理論がある⁷⁾。また隣りの原子との結合手を考えその線型結合としての波動関数が欠陥の導入によって具体的にどこが変るかを一つ一つ見て行く分子模型法⁸⁾等多くの近似法がある。それらの詳細は専門書⁹⁾を参考にさせて頂くことにして、ここでは近似の考え方の基本とそれによってみちびかれる光学スペクトルの変化のあらましだけを述べる。

欠陥準位を正しく求めることは、その欠陥の導入により生ずるポテンシャルの変化すなわち欠陥のうける有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(r)$ を正確に求めることに帰着する。 $V_{\text{eff}}(r)$ はその欠陥そのものの種類によってだけでは定まらず、その導入された場所、周囲の原子の種類と配置、周囲の電子密度等によって異なるのは当然である。更に欠陥の導入によって周囲の状況は変化する。例えば欠陥のサイズによって周囲の原子位置は変るし、又偏極効果によって周囲の原子位置や電子配向などが変る等である。したがって当然軌道状態 Covalency 等がかかる。そこで正しい $V_{\text{eff}}(r)$ を求めるには、全体系エネルギーが極小になるようにこれらすべての量について自己無撞着な解を求めなければならない。その為の近似法として一般的に

* $\text{Sb}^0 \rightarrow \text{Sb}^+$.

は Green 関数の方法が頭に浮かぶが、実際の深い準位では非線形スクリーニング効果があり都合が悪い。したがって一般的近似として変分法と分子法が考えられる。変分法はもし欠陥をあらわす波動関数 ϕ の状態 $|\phi\rangle$ がその体系のハミルトニアン H の固有値であれば、 $|\phi\rangle$ を変化させた時に $\langle\phi|H|\phi\rangle$ は極値でなければならない。また $|\phi\rangle$ はそれより低い固有値をもった H のすべての固有状態に対して直交していると言う制約がある。したがってあるパラメータ λ を導入し

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \cdot \frac{\langle\phi(\lambda)|H|\phi(\lambda)\rangle}{\langle\phi(\lambda)|\phi(\lambda)\rangle} = 0 \quad (2-29)$$

を満足させる λ を求める。この時 trial 関数 $\phi(\lambda)$ をどのようにえらぶかで多数の近似法がでてくる。例えば Pseudo potential 法、原子軌道法、完全直交規格法などである。もう 1 つの分子法とは文字通り分子の計算と同じである。従ってよく知られた Heitler-London (valence-band) 法と分子軌道法がある。すなわち導入された欠陥の拡がりの中での 1 電子関数の行列を求めたり、電子対のつくる結合手の行列を求めたりする。これらにも Mulliken の近似法、Inner shell 無視法など種々の近似法があるが、その有利さは実験値を用いる半経験的近似法が導びけることにある。それは次のような近似によって光学的に求まる欠陥のイオン化エネルギーが自由電子の Hartree-Fock エネルギー準位 ϵ_h と関係づけられるからである。すなわち、1 電子状態 ϕ_i が他の ϕ_j ($i \neq j$) 状態中の 1 個の電子を体系の外へ引き出すのに影響を与えないと言う条件のもとで、 ϕ_i より電子を引き出すエネルギー (イオン化エネルギー) $\Delta\epsilon$ は

$$\Delta\epsilon = \epsilon_h - \epsilon_i \quad (2-30)$$

であると言える。ここで ϵ_i は ϕ_i の固有値である。この近似は他の電子との correlation を無視したことになるので、あまりよい近似ではないが、実用上は大変便利である。この関係を積極的に利用したのが先にあげた Extended Hückel とか CNDO 近似である。

具体的な近似法は 1 つ 1 つ特徴があり、とうていここでは述べられないが、今の説明から分るように欠陥状態は、局在ポテンシャルを定め、その場所へ局在されるすべての軌道について一次結合をとり、その場所の対称性の条件のもとで局在ポテンシャルの期待値を極小にする。その時軌道の歪、クーロン自己斥力、スクリーニング効果等を考えるのだから*、不純物原子の準位はもとの値よりずれるのは勿論、混り合ったり、分裂したりす

る。したがって原子状態では電気双極子禁制遷移であったものが許容遷移になったりして、新たな吸収線があらわれるようになる。

強い局在準位の光吸収・放出を実際的に考える時には、上で述べた事柄を基本にした配位座標模型にフランク・コンドン原理を適用した解釈がなされている。強く局在した準位は、基底状態ばかりでなく励起状態も局在していてエネルギーギャップ中に準位をもつであろう。この時の各状態は上で述べたことから分るように周囲の原子の状態の関数であり、基底状態と励起状態ではまわりの状態が異なっている。今まわりの原子位置に関しての自由度を N とすれば $Q(N)$ なる量の関数として基底状態と励起状態は与えられる。この Q を配位座標と呼ぶ。基底状態の安定点 Q_g と励起状態の安定点 Q_{ex} は Fig. 7 に示すように異なっている。多くの場合その電子・格子系の全エネルギー $V_g(Q)$, $V_{ex}(Q)$ の Q 依存性は、図に見られるように $V_{ex}(Q)$ の方が弱い。すなわち $V_{ex}(Q)$ の方が曲率が小さい。このような体系に光が照射され基底状態にあった電子が電気双極子作用により励起状態に移る (光吸収) 時、その遷移している時間は非常に短いのでその間に格子状態は不変だと考えられる。したがって Q_g は保存されると考えられる。これをフランク・コンドン原理と呼ぶ。 Q_g が保存されるから光による電子遷移は図中で垂直な矢印 $A \rightarrow B$ で与えられることになる。実際には平均格子振動数を $\bar{\omega}$ として、 $2\pi/\bar{\omega}$ より十分短い時間で遷移がおこるからである。Fig. 7 中に示したエネルギー差 S_1 は、電子が励起された後に格子の変形がおこり V_{ex} の極小エネルギー迄電子が移るため格子に与えるエネルギーである。従って格子緩和エネルギーと呼ばれる。電子は格子緩和によって $B \rightarrow C$ を移る。C

Fig. 7. 局在中心のエネルギー準位の配位模型と同一中心内の光吸収・放出を伴う遷移。

* これらにより大きな格子緩和も出る。

に至った電子は光学遷移が可能なら光を放出してDに移る。この時もフランク・コンドン原理に従い Q_{ex} は保存される。その後再び格子緩和によりエネルギー S_2 を格子に与えながら $D \rightarrow A$ と動く。同一中心での吸収光 $h\nu$ と放出光 $h\nu'$ のエネルギー差は上に述べたサイクルから分るように $S_2 + S_1$ で与えられ

$$h\nu - h\nu' = S_2 + S_1 \quad (2-30)$$

で示される。先に述べたように通常 $V_{\text{ex}}(Q)$ の曲率の方が $V_g(Q)$ のそれより小さいから $S_1 < S_2$ である。したがって放出光は $S_2 + S_1$ だけ吸収光より低エネルギー側にずれる。これをストークスシフト*と呼ぶ。又 $V_{\text{ex}}(Q)$ の曲率と $V_g(Q)$ のそれとが等しければ $S_1 = S_2 = S$ となる。この S をホアン・リス因子**と呼ぶ。

強く局在した中心は格子振動と強く相互作用するのが普通で、光吸収を見るとフォノンを伴った多くのサイド・バンドが出る。それについては後の節で述べることにして、ここではフォノンを伴わないゼロ・フォノンバンドと言われているものを見て行くことにする。話を簡単にするため、非縮退の次式で与えられる体系を考える。

$$V_g = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2 \quad (2-31)$$

$$V_{\text{ex}} = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2 + \varepsilon_{g, \text{ex}} - A \hbar \omega (M \omega / \hbar)^{1/2} Q \quad (2-32)$$

ここで A は平衡位置からのずれで線型電子-格子相互作用の大きさを示す量である。 $\varepsilon_{g, \text{ex}}$ は基底状態と励起状態間の $Q=0$ におけるエネルギー差である。 ω はフォノンの振動数で今は基底状態と励起状態で同じであると仮定している。これの量子論的解 χ_{ex} は調和振動で固有値は

$$\varepsilon_{g, m} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (2-33)$$

$$\varepsilon_{\text{ex}, n} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \varepsilon_{g, \text{ex}} - \frac{1}{2} A^2 \hbar \omega \quad (2-34)$$

となる***。したがって電子の波動関数を ϕ_g, ϕ_{ex} とすれば $\phi \cdot \chi$ が波動関数となる。したがって光学遷移確率は

* 正しくは、ストークスシフトは基底状態の平衡位置と励起状態の平衡位置のずれ、すなわち電子-格子相互作用の一次によるエネルギー差だけから生ずるエネルギー値のずれを言う。曲率のちがいは電子-格子相互作用の二次項より生じる。すなわち $S_1 = S_2 (=S)$ の時の Q_g, Q_{ex} の差による $2S$ がストークスシフトである。

** Huang-Rhys factor は格子緩和の際生じる音子の平均数に等しい。

*** n, m は量子数、同一曲率を仮定。

は双極子行列要素 $\langle \phi_{\text{ex}} | \chi_{\text{ex}, n} | \phi_g \rangle$ の絶対値の2乗に比例する。

コンドン近似では*、これは $\langle \phi_{\text{ex}} | r | \phi_g \rangle \cdot \langle \chi_{\text{ex}, n} | \chi_{g, m} \rangle$ と積の形で書ける。かくて光吸収スペクトルの形は振動についての重なり積分で書ける。計算は省略するがその結果として遷移確率は

$$W_{g, \text{ex}} = e^{-S} \left[\frac{m!}{n!} \right] S^{n-m} [L_n^{n-m}(S)]^2 \quad (2-25)$$

但し

$$S = \frac{A^2}{2} \quad (2-36)$$

となる¹⁰⁾。ここで $L_n^m(z)$ は Laguerre Polynominal である。 $T=0^\circ\text{K}$ なら $m=0$ であるから $L_n^{n-m}(S)=1$ となり

$$W_{0, \text{ex}} = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (2-37)$$

である。よって吸収は

$$\varepsilon_n = (\varepsilon_{g, \text{ex}} - S \hbar \omega) + n \hbar \omega = \varepsilon_0 + n \hbar \omega \quad (2-38)$$

の線スペクトルから構成される**。そのピークは $n \approx S$ にある。放出については $n \rightarrow m$ とおきかえられる。その様子を Fig. 8 に示した。有限温度では基底状態中の振動状態の上の方迄が占有されているから、その分布を考え初期状態について平均をとらねばならない。その結果吸収スペクトルは

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + (n-m) \hbar \omega \quad (2-39)$$

の線スペクトルとなり各線スペクトルの規格化した強度

Fig. 8. 零度 K における局在中心模型による吸収線 (multi-phonon lines) の模型図。下図は弱結合 ($S=0.3$)、上図は強結合 ($S=20$) の場合。

* コンドン近似とは $\langle \phi_{\text{ex}} | r | \phi_g \rangle$ が χ に独立の場合を考えること。

** ε_0 の line をゼロフォノン線と言う。

は

$$W_{n-m} = \exp \left[\frac{(n-m)\hbar\omega}{2kT} - S \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] \cdot I_{n-m} \left[S \cosh \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] \quad (2-40)$$

となる*. ここで $I_{n-m}(z)$ は第1種の Bessel 関数である. 高温になれば各線スペクトルは分解できなくなり, $\varepsilon_{g,ex}$ からほぼ S ずれた所にピークをもつバンドスペクトルとなる.

ここでは Q が1つの自由度しか持たず又基底状態と励起状態の曲率が同じとしたが, 前に述べたように実際には Q は多くの自由度をもつし, 曲率も等しくない. したがって振動のエネルギーは $\hbar\omega_0$ と $\hbar\omega_{ex}$ としなければならないし, (2-40) 式は同形の式を自由度の数 N だけ掛けた式になる. したがってこの時には線スペクトルはほとんど観測されない.

電子-格子相互作用は上で述べたような線形であるとは限らず, 2次の効果が含まれることがある. この時には (2-32) 式に BQ^2 を加えなければならない. BQ^2 には2つの効果が含まれる. 1つは励起状態の振動数を変化させる効果でこれは $B_{KK}Q_K^2$ のように基底状態と励起状態が同じ基準振動 K に属しているものの間の相互作用であり, 他は $B_{KL}Q_KQ_L$ のように基底状態の基準振動 K に属している状態が, 励起状態の異なった基準振動 L に属している状態に混り込む相互作用である. これらの相互作用のスペクトル線分布に及ぼす影響は複雑だが, 特殊の場合はいろんな人によって解析されている¹⁰⁾. 例えば Q の自由度が1で2次効果しかない系で, 絶対零度では $\hbar\omega_{ex}$ の量子数 $n=0, 2, 4$ のように偶数次しか出ずその強度は勿論 B_{KK} の大きさによるが

$$x = [(\omega_{ex} - \omega_g)/(\omega_{ex} + \omega_g)]^2$$

で定義されるパラメーターに従って $n=0$ から離れると共に減少する. その様子を Fig. 9 に示す. 一方 cross term の方は温度変化に大きな影響を与える. 絶対零度でも Fig. 10 に示すように $\omega_{ex} \approx \omega_g$ なら $\hbar\omega_{ex}$ の間隔の線だけでなく $\hbar\omega_g$ の間隔の線があらわれることは容易に想像がつくだろうが, 温度の上昇と共に急激に混合が強くなりバンドスペクトルになる.

* ゼロフォノン線の強度は $\exp \left(-S \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)$ で与えられる. $-S \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$ をデバイワラー因子と呼ぶ. 又 $k_B T' = \frac{1}{2} \hbar\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$ の T' を有効温度と呼ぶ.

Fig. 9. 強い非線型結合の場合の吸収線 (multi-phonon lines) の強度分布. 但し $\hbar\omega_g = 6\hbar\omega_{ex}$ とした.

Fig. 10. 弱い非線型結合の場合の有限温度での吸収線の分布. $\omega_g \approx \omega_{ex}$ の時には零フォノン線からの遷移とはかなり異なり, 線は温度上昇と共にぼけ, 実験的に求める零フォノン線はずれ巾ひろい吸収帯となる. この図は $\omega_{ex} > \omega_g$ としている. — 低温, ---- 高温.

今迄は縮退のない場合を考えていた. しかし縮退がある場合には縮退状態は格子変形座標を通じて線型結合される. いわゆるヤーン・テラー効果* がおき縮退はとける**. 今2重縮退をした電子状態が, 同じく2重に縮退した振動モード Q_1 と Q_2 の対と線型に結合していたとする. ヤーン・テラー効果を考えなければ Fig. 11(a) のようにポテンシャルはあらわされる. しかし実際には格子の歪によってポテンシャルの極小点は中心からずれ, (b) のように2つの異なった状態になる. すなわち電子系のエネルギーは格子歪の大きさに比例して下る. この格子緩和エネルギーが格子振動の平均エネルギーより大ならば, 歪んだ配置が安定になる. これが静的ヤーン・テラー効果である. 相互作用が弱く零点振動エネルギー位の大きさだと不安定になり, 原子核と電子の結合運動のゆ

* Jahn-Teller 効果とは, まわりのイオン配置の対称性によって縮退していた基底電子状態が, イオン配置の対称性の低下によって, エネルギー準位が分裂し, 自発的にイオン配置がひずむ現象を言う.

** ただし直線状配位の場合と時間反転に対する縮退すなわちクラマース縮退とはけない.

Fig. 11. ヤーン・テラー効果によるポテンシャルの底の変化. (a) 効果を考えない時, (b) 効果を考慮した時.

らぎを生じている。もし励起状態が縮退していれば、この原子核と電子の結合運動のゆらぎによって励起状態の縮退がとける。これが動的ヤーン・テラー効果である。これによって光吸収スペクトルは分裂する。くわしくは文献を参照されたい¹¹⁾。

孤立単位から伝導帯などの連続帯への電子遷移による光吸収では当然の事だが鋭い吸収線は見えず吸収帯となり、そのピーク位置や形は連続帯の状態密度分布及び単位を形成する波動関数の性質によって変化する。したがってピーク位置や形については一概に言えないが、半導体中の Au 等の深い単位についての解析に従えば、単位の深さ E_1 に相当する光子エネルギーから吸収がゆるやかに立ち上がり $\hbar\omega \approx 2E_1$ の付近でピークを持つ非常に巾の広い吸収帯になる¹²⁾。Fig. 12 に深い単位および浅い単位から連続帯への電子遷移による吸収スペクトルの様子を示す。

最後に若干の測定例を示そう。深い単位でも水素状の吸収線を示すものがある。そのような吸収線を示すものにはハロゲン化アルカリ中の F 中心* のように点状の欠陥や置換型不純物が多い。Fig. 13 に RbCl 中の F 中心の吸収を示す。 $1s \rightarrow 2p$ を F 吸収帯、 $1s \rightarrow np, n \geq 3$ を

Fig. 12. 浅い局在単位 (H) と深い局在単位 (L) から連続帯への電子遷移による吸収スペクトルの分布. 横軸は単位のエネルギー値で、縦軸は極大吸収値で規格化してある。

* ハロゲン原子の空格子に電子が1ヶ捕えられたもの。

Fig. 13. RbCl の F 中心による光吸収線の理論値と実験値. 2, 3, ... は $2p, 3p, \dots$ 単位への遷移を示す. (Smith and Spinolo: Phys. Rev. 140A, 2121 (1965))

K 吸収帯と呼ぶ。これに対し複合中心は分子である。例えば F 中心が2個集まった M 中心は H_2 分子と同じような吸収線を示す。この中心では F 中心が $\langle 110 \rangle$ 方向に並んでいるので偏光特性をもつ。Fig. 14 に KBr 中の $\langle 011 \rangle$ 方向にある M 中心の $\langle 011 \rangle$ と $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 偏光の吸収線を示した。図中の各線につけた番号と図中に

Fig. 14. KBr 中の $\langle 011 \rangle$ に配向した M 中心の $\langle 011 \rangle$ 偏光と $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 偏光による 79 K での吸収スペクトル. 図中に M 中心の配向方向とその双極子軸の方向を示す. (Newbert and Susman: J. Chem. Phys. 43, 2819 (1965))

Fig. 15. LiF 中の R' 中心と M' 中心の 4 K における音子の放出 (-----) と吸収 (——) を伴った光吸収. (Fitcher: Proc. Int. Conf. Luminescence, at Budapest (1966))

書いた模型中の番号とが対応している。このような複合中心では配位座標模型による吸収がよく用いられる。Fig. 15 に LiF 中の M' 中心*の吸収及び放出スペクトルを示す。中心の鋭いゼロフォノン線を中心に吸収バンドと放出バンドが対称的にあらわれている。それはフォノンを伴ったフォノンサイドバンドで、その分布はフォノンスペクトルの形を反映している**。

今迄の記述ですでお分りのこととは思うが、同じ種類の不純物が同じ場所に入っている電子の数が異なれば当然その電子エネルギーが異なるから、格子緩和の様子が異なっている。ある種の欠陥ではこの格子緩和の差が非常に大きく光学現象特に光放出の様子に大きな影響をあたえる。この現象については後の章で述べるつもりだが、ここで異常に大きな格子緩和の 1 例としてカルコゲンガラス中の光構造変化*** について記しておこう。カルコゲンガラス中のダングリング結合手****は負の電荷を持っている。そこへもう 1 つ電子を持ってくるにはクーロン反発力が働くので普通全系のエ

ネルギーが高くなる。しかしこのクーロンエネルギーよりも 2 ケ電子をもった中心でおこる格子緩和によって得るエネルギーの方が大なら、全系のエネルギーは差し引きで負となりその方が安定である。これを実質的に負の電子相関と言うが、カルコゲン中ではそれが実現しているとすると、光構造変化が説明できる。

3. 不純物振動

3.1 一般的展望

固体中のフォノンの不純物(欠陥)モードの存在を初めて予言したのは Lifshitz である。二原子分子からなっているアルカリ・ハライドの完全結晶では、5 講で述べたように LA, TA, LO, TO 分枝があり、そのうち TO 分枝が光と相互作用し光エネルギーを吸収する。その時も述べたが純粋理論的には、 $\vec{K}$ の選択則によりその吸収は ω_{TO} の所で δ 関数的にあらわれるだけである*。しかし不純物が存在すれば選択則は破れ、フォノン密度を反映した光吸収スペクトルが出て来る。正しく言えば、この不純物誘起吸収は、母体結晶と不純物の組合せにより、色々の形をとる。ただ一般的に言えることは、不純物のまわりのフォノンの局所的状態密度を反映しているで、不純物を混入させたことによる摂動(質量や力定数の変化)が小さければ、不純物誘起光吸収スペクトルは近似的に母体結晶中のフォノンスペクトルを反映している。すなわち不純物を導入することは、母体結晶中のフォノンスペクトルを調べる探子として用いられる。

ではもっと摂動が大きくなった時には、母体結晶のフォノンの振動数スペクトルとはかなり異なった振動数の所にも振動があらわれるだろうことは、2.1 節で述べた不純物電子準位のことから推定できる。実際に計算をおこなって見ると、Fig. 16 に示すように、3 種類のモードがある。光学分枝より高振動数にあらわれる局在モードと光学分枝と音響分枝の間にあらわれるギャップモードは、その振動が不純物に局在している局在振動であるが、習慣上後者はギャップモードと呼ばれている。一方母体結晶の光学及び音響モードの振動数内にあらわれる B 及び B' は共鳴散乱等共鳴現象によく似ているので共鳴モードと呼ばれており、母体結晶のフォノンスペクトルを若干かえる等には大きな意味をもつが、それ自身が大きな意味を持つ為には、その寿命が長く、且つ母体結晶のフォノンの状態密度に対して十分の密度を有しなければならない。十分の密度を持つ程不純物濃度が高ければ、不純物同志の相互作用等が出て来て孤立不純物と考

* M' 中心, M 中心に 1 ケ余計に電子のつかまったものの。

** 深い局在準位は前にも述べたように格子との相互作用が強いので、大きな格子緩和をみちびくし、フォノンとの coupling も強いので、スペクトルには常にフォノンの様子を反映する。3 章参照。

*** 光照射により吸収端が動く現象。

**** 結合の相手がいず、ブラブラしている結合手。

* Reststrahl band と呼ぶ、実際にはフォノンの寿命等により巾をもつ。

Fig. 16. 不純物中心により誘起されるフォノンのエネルギー位置の模型図. A 局在モード, B・B' 共鳴モード, C ギャップモード, 斜線部は母体結晶の音子を示す.

えられなくなってしまう。ただ音響ブランチの低振動数の所の状態密度は ω^2 で減少するので、母体結晶の状態密度が小になり、共鳴モード B' が大きな意味をもつ場合がある。

3.2 不純物各種モードの発生とその性質

実際の不純物モードを考えるためには、母体結晶の相対性、不純物を入れた事による格子歪と緩和等考えるべき色々の条件が多いがここではそれ等は一切無視して基本的な描写のみにとどめる。

質量 M_h の原子からなる母体結晶中に質量 M_i の不純物が1箇入った時の振動を考える。そして母体結晶系のバネ定数を K_{hh} 、不純物系のそれを K_{ii} 、更に母体結晶系と不純物系との間の相互作用に対応するバネ定数を K_{hi} とすると、母体結晶系中の原子及び不純物系中の原子の平衡位置からの変位 u_h, u_i の満たすべき式は、調和振動近似で、

$$(M_i\omega^2 - K_{ii})u_i - K_{ih}u_h = 0 \quad (3-1)$$

$$(M_h\omega^2 - K_{hh})u_h - K_{ih}u_i = 0 \quad (3-2)$$

となる。(3-1), (3-2) を u_i につき解けば

$$M_i\omega^2 - K_{ii} - K_{ih}^2 \frac{2}{M_h\omega^2 - K_{hh}} = 0 \quad (3-3)$$

となる。(3-3) を図示すれば Fig. 17 のようになる。即ち不純物と母体結晶が K_{ih} のバネで結ばれており、不純物の振動がこのバネを伝わって母体結晶原子群につたわ

Fig. 17. 不純物と母体結晶との相互作用.

り、母体結晶原子は図中の $\cdots$ で示される。即ち $(M_h\omega^2 - K_{hh})^{-1}$ なるプロパゲーター又はグリーン関数*と呼ばれている量、即ち単位の擾乱が入って来た時の相当をあらわす量を通じて不純物にハネ返って来る。今(3-3)式で第三項を無視すれば母体結晶と切りはなされることになり、不純物の固有振動 ω_i は

$$\omega_i^2 = K_{ii}/M_i$$

となる。これは、アインシュタイン振動子に相当し第三項はハネ返りであり、摂動による準位のシフト項を示している。この考察から次のことが類推できる。即ち、(i) もし(3-3)式中の M_i が M_h に比して十分小さく、又は K_{ii} が K_{hh} より充分大ならば、不純物の固有振動数 ω_i は母体結晶の振動スペクトルの外に生じ、且つ $(M_h\omega^2 - K_{hh})^{-1}$ の虚数部はないから、局在振動となる。(ii) もし(3-3)式中の M_i が十分大きく又は、 K_{ih} が十分小さければ、 ω_i は母体結晶の振動スペクトルの領域内の値となり、共鳴モードとなる。共鳴モードの中は(3-3)式中の第三項に M_i^{-1} を掛けたもの、すなわち $M_i^{-1} \cdot K_{ih}^2 \cdot (M_h\omega^2 - K_{hh})^{-1}$ の虚数部により与えられる。 $(M_h\omega^2 - K_{hh})^{-1}$ の虚数部は母体結晶の振動状態密度分布に比例するから、低振動数のもの程巾が小さく共鳴モードとしての意味をもつ。すなわち M_i が大きい程且つ K_{ih} の小さい程ははっきりした共鳴モードとなる。この質量やバネ定数の変化による局在振動 ω_i の変化の様子を、アルカリ・ハライド中の原子を不純物で置換した時の局在振動について模型的に Fig. 18(a), (b) に示す。(a) は母体原子のうちの軽い方の原子を置換した場合で、(b) は重い方の原子を置換した場合である。又一次元の2原子格子について各不純物振動の様子を Fig. 19 に示す。この図から分るように局在モードは光学モード的でありギャップモードは音響モード的である。この振動の様子から、Fig. 18 で局在モードが光学モードから別れて行きギャップモードが主として音響モードから発生していることが理解できる。

3.3 アルカリハライドのU中心について

不純物振動は何もイオン結晶に限ったことではなく半導体中にも観測されているし、時としては、母体結晶内で不純物同志が分子を形づくって分子振動をしている時もある。更に等価結合結晶中に入った不純物がまわりの格子を歪ませて電荷をみちびき、母体結晶のフォノンスペクトルを光学的に観測可能にしている例もある。その一つ一つが特徴を有しており、それらを全て説明することは不可能であるので、ここでは一番理解しやすく、且

* Propagator, Green 関数.

Fig. 18. 2 原子結晶中の局在振動の位置.

母体結晶中の (a) 軽い, (b) 重い原子 (質量 M) を質量 M_i の不純物で置換した場合の局在振動とギャップ振動の振動数 ω の変化の様子をバネ定数 f をパラメータとしてあらわした。斜線部は母体結晶フォノンの振動数領域を示す。

つ系統的な実験が過去になされたアルカリ・ハライド中の U 型中心である水素不純物についての結果を述べることにする。

KCl 中の H^- イオン (U 中心) の赤外吸収の温度変化を Fig. 20 に示す。U 中心はハロゲンイオンを H^- で置換したもので、H はハロゲンに比べ質量はかなり小さいので典型的な局在振動である。又 Fig. 21(a) には KI: H^- の局在振動 379.6 cm^{-1} の高エネルギー側にあらわれるサイドバンド吸収を示した。これは 2 音子過程すなわち $\nu = \nu_{\text{local}} + \nu_{\text{lattice}}$ によるもので*、U 中心により摂動を受けた格子振動の状態、密度を反映している。Fig. 21(b) に示した KI 結晶のフォノン分布と比較して見ると、図にあらわれている 473.3 cm^{-1} の鋭い吸収線は、KI のフォノン分布のギャップ中に存在していることがわかる。したがってこの線はギャップモードと思われる。I は K よりも重いので、Fig. 18(b) の場合に当る。したが

* 2 音子過程には $\nu = \nu_{\text{local}} - \nu_{\text{lattice}}$ もある。

Fig. 19. 線型 2 原子結晶中の局在モード, ギャップモード, 共鳴モードにおけるイオンの変位.

Fig. 20. KCl 中の H^- 中心の共鳴モードによる吸収の温度変化。—— 57 K, ----- 90 K, - · - · - 293 K. (Schaefer: Phys. Chem. Solids 12, 233 (1960))

Fig. 21. (a) KI 中の H^- 中心の吸収の様子と、(b) KI 結晶のフォノンの状態密度分布. (a) 中の 380 cm^{-1} はゼロフォノン線, — — — はギャップモードの位置を示す.

Fig. 22. KI 中の U 中心による吸収と光照射により U 中心が F 中心に変換された後の吸収.

ってギャップモードと局在モードが同時に現われた。これから推定すれば共鳴モードが音響振動数のあたりにあらわれる筈である。実際に KI:H の遠赤外域には Fig. 22 に示すように 58 cm^{-1} , 61 cm^{-1} , 64 cm^{-1} の所に 3 本の吸収線が観測されている*。U 中心を有する結晶に紫外光を照射すると U 中心がこわれ F 中心に変わり、更に F 集合である M 中心に変化することが知られている。この過程を光吸収で追って見ると、 58 , 61 , 64 cm^{-1} の吸収はだんだん減り 83 cm^{-1} 位に吸収が現われてくる。この事からも先の 3 本の吸収線は U 中心の共鳴モードであると

解釈できる。新たに出現してくる 83 cm^{-1} の吸収線は F 中心によるギャップモードである。イオン結晶だけでなく半導体においても、例えば Si の様な等極結合の物質においても、酸素や炭素をはじめ多くの種類の不純物の局在振動や共鳴の振動が観測され、そのくわしい解析がなされていることを付言しておく。

4. 電子-格子相互作用及び不純物対準位

4.1 一般的展望

2. で深い準位すなわちよく局在した電子の様子を示したが、よく局在した電子は強く格子と相互作用するのでそれ抜きにして話を進めることが出来ないの、既に格子緩和やフォノンサイドバンドの話にまで立ち入っている。そこでここでは若干それにふれるが、主にはフレリッヒによって導入されたポーラロン*と言う準粒子の事を書くことにする。

内部自由度を持った媒質中を粒子が動くと、その粒子は内部運動の種々のモードに影響を与えると共に、その影響は粒子自身にはね返ってくることは容易に想像がつくであろう。イオン結晶等の誘電性媒質中を電荷をもった粒子即ち電子が動けば、誘電相互作用によりまわりの動的分極に影響を与え、その影響は電子の運動にはねかえってくる。媒質の内部自由度としては基準振動すなわちいろいろなモードのフォノンがある。このように電子とまわりの動的分極を一つのかたまりと考えたのがポーラロンである。ポーロンの概念はこの文のはじめに書いたように全ての動く粒子にひろげられるべきであり、それは久保理論¹⁸⁾を用いて一般化されると言う意味でも大切な概念である。

この章に不純物対や格子欠陥と不純物の対などを一緒に入れたのは若干異質な気がするかも知れないが、多くの対が格子緩和やフォノンとの相互作用を含んでいると言う意味で入れたのである。実際には対からの発光現象には大変興味があることが多く、章をあらためて書くべきなのだが、紙面がないのでこの章に同居させて一寸ふれるだけにした。

4.2 ポーラロン

ポーロンの詳細な事は文献^{14,15)}を参照して頂くことにしてそのあらましを述べよう。V 講で述べたように結晶中には光学モードと音響モードの格子振動が存在する。結晶がポーラーであれば光学モードは誘電分極を誘起する。この誘電分極が作るポテンシャル V_q は、格子振動の波長が長ければ

* H^- : U 中心.

* polaron.

$$V_q = i \frac{\hbar \omega}{q} \left(\frac{\hbar}{2m^* \omega} \right)^{1/4} \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \quad (4-1)$$

とあらわせる*. ここで α は電子と格子振動の相互作用の大きさを示す量

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar \omega_0} \left(\frac{2m^* \omega_0}{\hbar} \right)^{1/2} \quad (4-2)$$

であることが知られている。ここで ω_0 は光学分枝縦波の平均振動数である。(4-2)式から分るように静止している電子に対しては静電誘電率 ϵ_0 を用いてもよいが、運動している電子に対する格子の応答は動力学的に扱わねばならない。すなわち ϵ_{∞} の効果を考えなければならない。電子のエネルギーが縦モードの格子振動のエネルギー $\hbar \omega_L$ 以上になると電子は光学モードのフォノンを放出して散乱されると考えるならば、上の記述は電子のエネルギーが $\hbar \omega_L$ より小でも仮想的にはフォノンの吸収・放出がおこっている。すなわち動く電子はフォノンの雲によって囲まれており、その雲を引きずって動く為には有効質量が大きくなっているとも言える**。この雲の半径をポーラロン半径と呼び

$$r_0 = (\hbar / 2m^* \omega_0)^{1/2} \quad (4-3)$$

で与えられる。 r_0 が結晶格子間隔より大きい場合を大きいポーラロン、小さいか同程度の場合を小さいポーロンと呼ぶ。大きいポーロンと小さいポーロンではその性質が大きく異なる。大きいポーロンでその結合定数 α が

$$\alpha < 1$$

の時を弱結合と呼ぶ。この時には、電子のエネルギーは $\alpha \hbar \omega_0$ だけ小さくなり、有効質量は $(1 + \alpha/6)m^*$ になるだけなので、一電子のエネルギー準位をすこし変形するだけである。

$$1 < \alpha \leq 10$$

の場合には強結合と呼ぶ。電子のエネルギーは $\alpha^2 \hbar \omega_0 / 3\pi$ だけ下り、有効質量は factor 0.02 α^4 だけ増加する。普通大きな結合定数をもつものは小さな光学フォノン振動数を持つ場合に限られる。

大きなポーロンで α が更に大になり、次式で定義されるエネルギー E_p が、電子-格子相互作用を考えない時の電子のエネルギー帯巾 Δ よりも大きい時に、大きいポーロンは急激に小さいポーロンに変化する***。

* Fröhlich の相互作用によるポテンシャルと言う。

** 正しくは電子も雲のひろがりと同じ大きさに広がっていると言うべきである。

*** $\Delta \gg \hbar \omega_0$ を仮定している。

$$E_p = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{r_0}{a} \alpha \hbar \omega_0 \quad (4-4)$$

ここで a は格子定数である。ここで定義した E_p は近似的に小さいポーロンを形成するために減少する電子エネルギーの減少する量である。 E_p はポーロン半径が小さいとして、自分が作った格子歪によるポテンシャルの穴に自分自身が落ち込むと考える短距離相互作用を考えて求めたものである。これから分るように有効質量の変化量も大で大体 $\exp\left(\frac{E_p}{\hbar \omega_0}\right) \approx \exp\left(\frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{r_0}{a} \cdot \alpha\right)$ 倍になる。小さいポーロンの形成される α は大体10以上が目安であり、 m^* が大、すなわち Δ が小のものでおこりやすい。しかし脚注で示したように小さいポーロンが安定であるためには、格子振動の平均エネルギー $\hbar \omega_0$ よりもエネルギー帯巾 Δ が大きい必要がある。したがって分子結晶のように、大きな振動エネルギーを持つ物質では安定に存在し得ない。このような場合は Holstein¹⁰⁾ によって精力的に扱われているのでそれを参考にされたい。

ポーロンは電子の場所的動きを考える時に特に重要である。すなわち電気伝導を考える時に非常に重要になるので、光電気伝導、光ホール効果等の機構を考える際には忘れてはならない。そればかりでなく光学的性質、例えば格子振動より大きい光エネルギー領域と小さい光エネルギー領域で自由電子による吸収を見る時等にも影響がでる。

音響型分枝の長波長成分は格子歪をつくるので、それと電子との相互作用は短距離相互作用である。すなわち電子のいる場所の歪が電子の位置エネルギーを変化させる。したがって結晶の対称性によってポテンシャルはかなり変る。立方晶系では、変形ポテンシャルを E_d として

$$V_q = -i E_d (\hbar q / 2\rho v_s V)^{1/2} \quad (4-5)$$

とかける。ここで ρ は密度、 v_s は音速である。結晶に圧力を印加して光スペクトルを測定することにより E_d を求めることが出来る。対称性の低い場合には E_d が方向によって異なるから、一軸性圧力を印下する必要がある。

4.3 局在準位中の電子と格子の相互作用

これについての基本的な事はすでに深い準位の所で述べてあるから、ここではゼロフォノン線の周囲に現われるフォノンサイドバンドの例と、発光スペクトルが吸収スペクトルと異なるすなわちストークスシフトの大きい例を若干示すにとどめる。

Fig. 7 に示したような模型に従ってゼロフォノン線

(純粋な電子遷移による吸収線)のまわりにあられるフォノンの放出・吸収を伴った吸収線について見て行く。最初に母体結晶中のフォノン帯のフォノンを伴った遷移について考える。1フォノン遷移は基底状態中のフォノンの存在が多い程強くなる。1つの振動子*中のフォノンの生成・消滅確率はよく知られたように¹⁷⁾

$$W(i \rightarrow i+1) = -\frac{i+1}{2\hbar} q_0^2 m \omega \quad (4-6)$$

$$W(i \rightarrow i-1) = \frac{i}{2\hbar} q_0^2 m \omega \quad (4-7)$$

と書ける。ここで q_0 はフォノンによる平衡点からの配位座標上のずれである。したがって¹⁷⁾

$$q_0 = \alpha N^{-1/2} \quad (4-8)$$

と書ける。ここで α は定数、 N は結晶中の振動の自由度である。 $W(i \rightarrow i+1) \sim q_0^2 \sim N^{-1}$ であるから、 N の大きなところでは1フォノンの遷移確率は、 N^{-1} に比例するようになる。また1箇フォノンを伴った吸収線は、ゼロフォノン線のエネルギーを $\hbar\omega_0$ として $\hbar\omega_0 \pm \omega_{ph}$ に現われる。ここで ω_{ph} はフォノンのエネルギーであり、+符号はフォノンの吸収を、-符号は放出を示す。 ω_{ph} のまわりの小さな間隔 $\Delta\omega$ 中に存在するフォノンの確率は N に比例する。従って異なった振動数 ω'_{ph} を持つ異なった振動子中のエネルギー間隔 $\omega_{ph} - \Delta\omega/2 < \omega'_{ph} < \omega_{ph}$ 中への1フォノンの生成を伴った遷移も又 N に比例する。遷移の確率は先に示したように N^{-1} に比例するから、全遷移の割合は $N \times N^{-1}$ で一定の値となる。又 N は大であるからフォノンのエネルギー間隔は連続であると見做せ、励起される振動準位の巾よりずっと狭い。従って巾 $\delta\omega$ 中の単位は $\delta\omega \approx \omega_{max} N^{-1}$ となる。ここで ω_{max} はフォノンの最高振動数である。よって母体結晶フォノンを伴う吸収は $\omega_0 \pm \omega_{min} \sim \omega_0 \pm \omega_{max}$ 間に存在するようになる。又その強度は $a^2(\omega) \cdot \rho(\omega)$ に比例する。ここで a^2 は (4-8) に示された量で、連続スペクトラム ω_{ph} になるため無フォノン状態の平衡位置**からずれることを示す量であり、 ρ はフォノンスペクトルの状態密度である。従ってフォノンサイドバンドは高温ではほぼフォノン状態密度を反映した連続帯となる。その様子を Fig. 23 に実線で示す。低温では高いエネルギーをもったフォノンに存在しないから、フォノンの放出を伴った低エネルギー側のサイドバンドは温度の低下と共に減少する。その様子を Fig. 23 に点線で示す。Fig. 23 は $\omega_{min} =$

Fig. 23. 局在中心における母体結晶フォノンバンドを伴った電子遷移の模型図。

母体結晶は $\omega^1 = 0 \sim \omega_{max}^1$, $\omega^2 = \omega_{min}^2 \sim \omega_{max}^2$ の間に分布した2種類のフォノンバンドを持つとした。フォノン放出を伴う過程は温度上昇と共に増加する。また $\omega_{max}^1 < \omega_{min}^2$ と仮定した。

$0 \sim \omega_{max}^1$ と $\omega_{min}^2 \sim \omega_{max}^2$ の2つのフォノンバンドがあるとし、点線は $kT \approx \hbar\omega_{max}^1$ 位の温度の時を示した。

2フォノンの放出・吸収を伴うサイドバンドについては、前述の事項を参考にして確率は

$$W(i \rightarrow i \pm 2) \sim N^{-2} (i \pm 1)(i' \pm 1) a^2 a'^2$$

となり、 $\omega_0 \pm (2\omega_{min} + 2\omega_{max})$ に分布する。より多くのフォノンが関与する場合も同様に考えることが出来、その強度は N^{-n} で減少して行く。従って電子-格子相互作用があまり強くない時にはマルチ・フォノンサイドバンドは見られない。しかし高温では存在フォノン数の平均値 $\bar{i}$ が $\bar{i} \gg 1$ となり、2フォノンの遷移確率は $\sim \bar{i}^2$ でふえるから1フォノンよりかえって大きくなることもある。もしフォノンの振動数の巾が $\omega_{max} < 2\omega_{min}$ であれば、1フォノンと2フォノンサイドバンドは重なっているから、温度の上昇と共に巾が広がって行くように見える。純粋な電子遷移すなわちゼロフォノン線の巾は簡単な模型では温度によらない筈である。一方フォノンを伴った吸収は上で示したように、温度の上昇と共に増加する。強度総和則によって全積分強度は不変である。従って温度の上昇と共にゼロフォノン線の強度は減り、巾が広がってくるようになる。その様子を Fig. 24 に示す。

局在性が強くなれば、母体結晶全体に広がるフォノンよりも局在準位に局在したフォノンと*の相互作用による吸収線が現われる。Fig. 8 の模型から分るように、ポテンシャル V_g と V_{ex} はその曲率が異なるから、フォノンのエネルギー値は基底状態と励起状態で異なる。従って有限温度ではその吸収線はかなり複雑になる。しかし $T \approx 0$ ではフォノンは存在しないから電子は基底状態

* $V_g(Q)$, $V_{ex}(Q)$ は一つ一つの振動子に対応する。

** ポテンシャルの底の位置、 $a^2(\omega)$ についての詳細は (3-3) 又は文献 17) 参照。

* 前に示した局在振動。

Fig. 24. 母体結晶のフォノンバンドを伴った局在中心の電子遷移による吸収. ω_0 は電子遷移エネルギーである.

の底に凍結して* おり、光のエネルギーをもらって励起状態中の色々な振動状態へ遷移すると考えてよい。従ってスペクトルは $\omega_0 + n\omega_{ph}^s$ の振動数の所にとびとびの線スペクトルとなってあらわれる。その様子は Fig. 8 にすでに示した。そこでも示したように吸収線の強度は光吸収線と光放出線の差ストークス・シフトすなわち Q_g と Q_{ex} のずれ及び V_g と V_{ex} の差が小ならゼロフォノン線が強くマルチ・フォノン線の強度は急激に減るが、ストークス・シフトが大になるとかえってマルチ・フォノン線の方が強くなり、ある数だけフォノンを持ったサイドバンドの方が最大になる。その最大吸収線位置は Huang-Rhys 因子 S によってきまる。温度の上昇と共に基底状態にもフォノン分布がはじまるのでその分布による強度変化が現われるが、通常そのフォノンの吸収・放出による吸収線が分離して見えるのはまれで、ただ吸収線が巾が広がり吸収帯になって行くだけである。それは $\omega_{ph}^s > \hbar\omega_{ph}^s$ なので基底状態のフォノン分布が反映されにくいと思われる。もし $\hbar\omega_{ph}^s \gg \hbar\omega_{ph}^s$ なら先に示したマルチ・サイドフォノン吸収線群のレプリカが $\hbar\omega_{ph}^s$ はなれた所に見える。その例を Fig. 25 に示した。Fig. 25 のバンドは、母体結晶のフォノンバンドによるものである。

Fig. 25. $\omega_{ph}^s \gg \omega_{ph}^s$ を仮定した場合の局在中心中の電子遷移による吸収. 母体結晶のフォノンバンドを重畳している.

4.4 不純物対準位

局在準位が強く格子と結合して大きな格子緩和を導くことはすでに説明した。ここでは特にこの格子緩和が発光線に大きな変化をもたらすことを GaP や AlGaAs の複合中心を例にとって見て行こう。2種類の欠陥が結晶中に存在している場合、浅い準位中の電子が深い準位にとらえられる捕獲断面積は $\sigma_0 \exp\left(\frac{R}{R'} - \frac{\epsilon_a}{kT}\right)$ の形で与えられる。 R, R' は夫々2種類の欠陥を示す波動関数の拡がりを示し、 ϵ_a は浅い方の準位の活性化エネルギーである。したがって低温になると活性化エネルギーをもらってポテンシャル障壁をこえ遷移する確率は減り、欠陥中心の重なり合いによる遷移の確率すなわち第一項のみになる。この遷移に特に GaP 等化合物半導体中のいわゆるアイソエレクトロニック不純物で重要である。アイレエレクトロニック不純物とは母体結晶を構成する原子と同族の不純物の事である。例えば GaP 中の P を置換した N 等がそれである。N は P よりも電気陰性度が大きいので電子を捕える事が出来る。又 N のまわりの格子歪も電子を捕えるのに大きく寄与する。従って電子を捕えるポテンシャルは短距離型であり捕えられた電子は N に局在する。この局在電子はクーロン力により正孔を捕え、いわゆる不純物束縛励起子となる。N に局在した電子の局在半径は非常に小さい。それはその電子の波動関数が k -空間で大きく拡がっていることを意味する*。元来 k -空間では GaP の伝導帯の底は $k \neq 0$ の所**にあり、N 不純物準位もその辺にある筈だが、上記理由により $k=0$ の Γ 点附近にも波動関数が拡がっている。したがって k 保存則が厳密ではなくなり、あたかも直接遷移型のように価電子帯への遷移確率が增加し、強い発光線を示す。また格子と強く結合しているのでフォノンを伴ったサイドバンドも示す。その一例を Fig. 26 に示す。この性質を利用すれば、間接半導体でも効率のよい発光ダイオード、レーザー等が作れるので非常に大切である。

N の量をふやして行くと2つの N が対を作り、更に深い準位を形成する。2つの N がどの格子点を占めるかで N 間の距離が異なるから準位の深さも異なってくる。この複合準位がドナーとアクセプターの対準位を作っていると考えるとその間のエネルギー差は、

$$\epsilon_{diff} = (\epsilon_D - \epsilon_A) - \frac{e^2}{\epsilon_0 r}$$

で与えられるであろう。ここで ϵ_D と ϵ_A は夫々電子を

* 不確定性関係より。

** X点, よって間接遷移型半導体。

* ゼロ振動を無視して。

Fig. 26. GaP 中の N による発光. A 発光および数
ヶの LO フォノンを伴った発光が見られる.

捕えた N 準位のエネルギーと正孔を捕えた N 準位のエネルギーであり, $e^2/\epsilon_0 r$ はその間のクーロン相互作用を示す. N 間の距離 r は不連続である*から ϵ_{diff} も不連続になる. したがってこの不純物間の直接遷移による発光スペクトルは r の変化に応じた不連続スペクトルになる. その一例を Fig. 27 に示す. 図中の $\overline{NN}_5$ の意味は, ある N から 5 番目の近い距離にある P を置換した N との対発光線と言う意味である. このような発光は S と C を添加した GaP のように, 異なった種類の不純物間の遷移においても観測されている.

更に異状に大きな格子緩和が AlGaAs 中に添加された Te, Se, Si 等によって観測されている. 更に, GaAs

Fig. 27. GaP 中の N 対発光. $\overline{NN}_5$, $\overline{NN}_6$, ... は 5
番目, 6 番目, ... の格子位置にある N-N 対に
よる発光を示す.

* N は P を置換する.

中の酸素-Zn 対, AlGaAs 中の Se, Te, Si-格子空孔等の複合中心も, 大きな格子緩和を持つことが発光スペクトルや光電流等の測定から知られている. 複合中心が大きな格子緩和を示すことは, そのサイズ及び母体結晶との対称性の差などから当然と思える.

5. お わ り に

ここには書けなかったが, 誘電関数やクラマースローニシの関係式, 遷移総和則, アーバック則, 共鳴効果等の重要な事項, また光電気伝導, 光電子放出, 光散乱, 非線形光学, 更に外場下の光学等固体の光学現象には興味深い事柄が多くある. それ等はいづれも夫々が専門書として書かれている程であり, とうていここでは紹介出来なかった. できる限り短かくし多くの事を紹介したかったが, 正確にと考えるとついつい長くなり, 又難しくもなってしまって, 編集委員会の意図をふみはずしてしまった. 光物性が極端な進歩を示している現在は, 昔書いたように一電子の簡単な表現だけでは正確なことが言えなくなってしまったので, ついついこの様な解説的なものになってしまった事をお詫びする. 最後に V 講 VI 講で取り上げた光スペクトルとその原因をまとめて漫画的に書いたものを Fig. 28 に示しておいた.

参 考 文 献

- 1) M. Jaros: *Deep Level in Semiconductors*, Adam Hilger Ltd., Bristol (1982).
A.G. Milnes: *Deep Level in Semiconductors*, John Wiley and Sons, New York (1973).
Physics of Color Centers, Ed. by W.B. Fowler, Academic Press, New York and London (1968).
- 2) W. Kohn and J.M. Luttinger: *Phys. Rev.* **97** 883 (1955).
- 3) B.L. Halperin and M. Lax: *Phys. Rev.* **148** 722 (1966).
D.L. Dexter: *Phys. Rev. Lett.* **19** 1383 (1967).
B. Lax and J.G. Mavroides: *Semiconductors and Semimetals* **3** 321 (1967).
M. Lax: *Rev. Mod. Phys.* **32** 25 (1960).
- 4) R.P. Messmer and G.D. Watkins: *Radiation Damage in Semiconductors*, Ed. by J.W. Corbett and G.D. Watkins, Gordon and Breach, New York (1971), p. 23.
- 5) Pole and Segal: *J. Chem. Phys.* **44** 3289 (1966).
- 6) G.A. Baraff, E.O. Kane and M. Schbüter: *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, Suppl. A 231 (1980).
S.T. Pantelides, J. Bernholc and N.O. Lipari: *ibid.* 235 (1980).
- 7) 上村 洸, 菅野 曉, 田辺 行人: 配位子場理論とその応用 裳華房 (1969).
- 8) 新井敏弘: *機能材料* **2**, No. 8, p. 38 (1983).

Fig. 28. V講, VI講で扱った光吸収スペクトルの大体のエネルギー位置関係と, その原因をエネルギー帯図を用いて示した模型図. 1 箇の試料ですべての吸収があらわれることはない. 図中の記号を下に示す.

a : 浅い不純物による吸収	g : ドナー・アクセプター対による吸収
b : 不純物の振動による吸収 (共鳴モード)	h : エネルギー帯間間接吸収
c : 格子振動の吸収 (ポーラロンと音子)	i : 励起子吸収
d : 不純物の振動による吸収 (局在モード)	j : エネルギー帯間直接吸収
e : 局在中心内の電子励起による吸収	k : 特異点における高エネルギー帯への遷移による吸収
f : 局在中心のイオン化による吸収	

参考 C.B. : 伝導帯, V.B. : 価電子帯, S : 浅い準位, L : 局在準位, D : ドナー準位, A : アクセプター準位

- 9) A.M. Stoneham: *Theory of Defects in Solids, Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors*, Clarendon Press, Oxford (1975).
- 10) T. Keil: *Phys. Rev.* **140A**, 601 (1965).
- 11) R. Engleman: *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley-Interscience (1972).
- 12) G. Lucovsky: *Solid State Comm.* **3**, 299 (1965).
- 13) J.W. Allen: *J. Phys.* **C2**, 1077 (1969).
- 13) R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- 14) *Polaron in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*, Ed. by J.T. Devreese, North-Holland Pub. Com. Amsterdam-London (1972).
- 14) *Polaron and Excitons*, Ed. by C.G. Kuper and G.D. Whitfield, Oliver and Boyd, Edingurgh and London (1963).
- 15) T. Holstein: *Annals of Physics* **8**, 343 (1959).
- 16) T. Holstein: *Annals of Physics* **8**, 325 (1959).
- 17) *Impurity Spectra of Solids*, Translated from Russian by J.S. Shier, Plenum Press, New York-London p. 81 (1970).

他に一般的参考書として

C.W. McCombic: *Modification of Lattice Vibration by Impurities*, Far-Infrared Properties of Solids p. 297. Ed. by S.S. Mitro and Nudelman, Plenum Press, New York-London (1970).