

基礎から学ぶ光物性

第7回 物質と光の相互作用(2)

電子分極の古典電子論



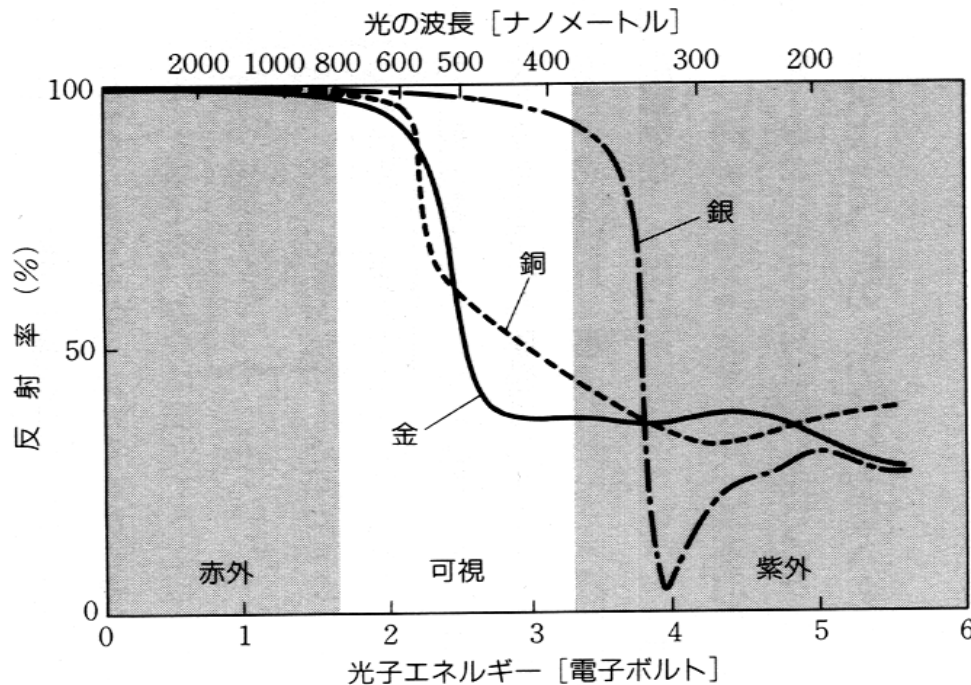
東京農工大学特任教授
佐藤勝昭

第7回 電子分極の古典電子論

- 貴金属の反射スペクトル
- 自由電子の電子分極の古典電子論
- ドルーデの式
- 負の誘電率と反射率
- 自由キャリア吸収
- 束縛電子による電子分極
- ローレンツの分散式

貴金属の反射スペクトル

- 金、銀、銅の反射率はなぜ長波長側で高いのか。これらの金属のもっと広い領域での反射スペクトルをエネルギー表示で示す。



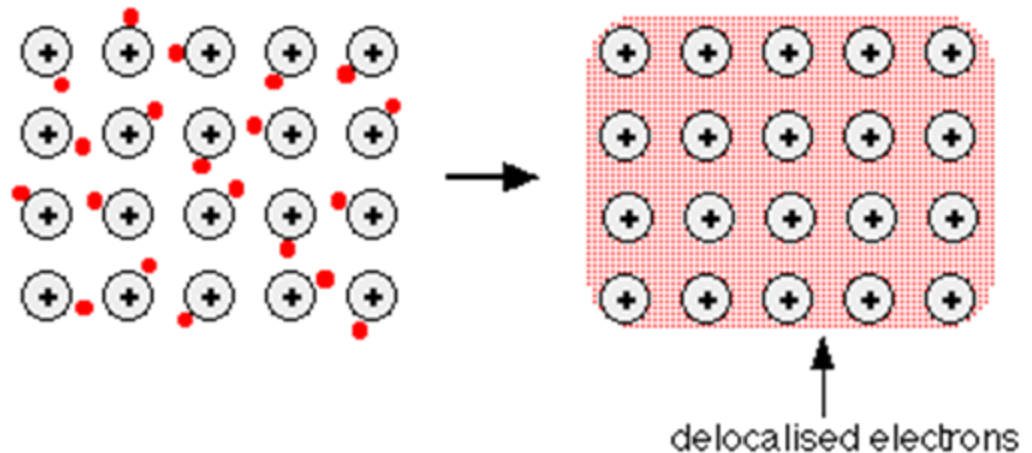
図を見ると全ての貴金属で、長波長の極限(光子エネルギーゼロ)において反射率は100%になっている。

$$E[\text{J}] = h[\text{J} \cdot \text{s}] \nu[\text{s}^{-1}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}]}$$

$$E[\text{eV}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}] e[\text{C}]} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{\lambda[\text{nm}] \times 10^{-9} \times 1.602 \times 10^{-19}} = \frac{1240}{\lambda[\text{nm}]}$$

金属の特徴

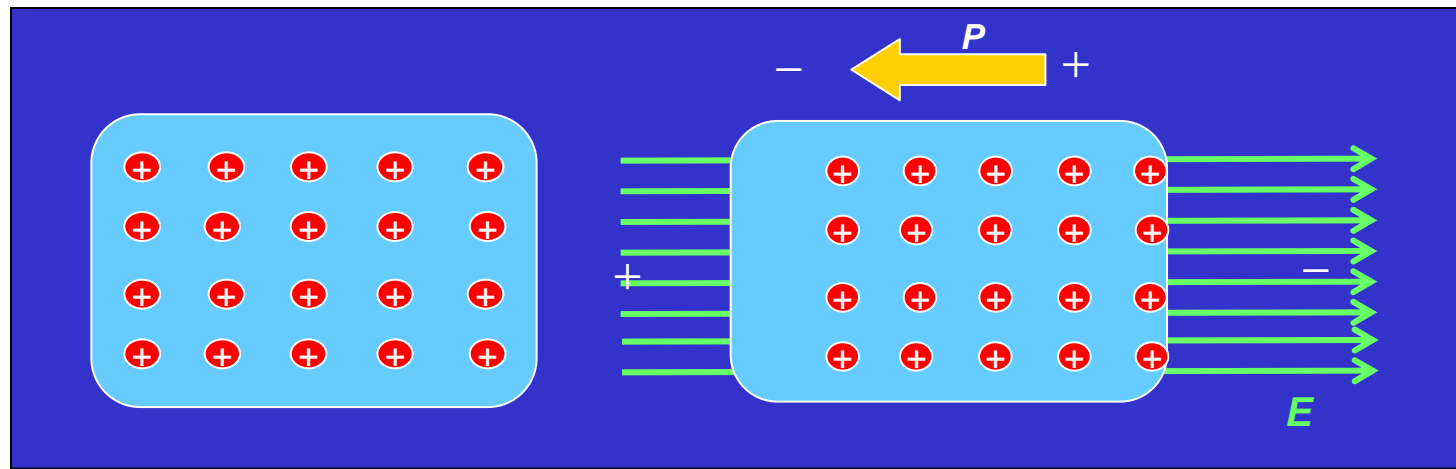
- 自由電子が結晶全体に広がり、自由電子の海に原子核が浮かんでいる。原子間の結合は、電子が担っている。
- これが、金属の展性・延性、高い導電率、高い熱伝導率、さらには、高い反射率の原因となっている。



周波数ゼロの極限で100%反射する原因

自由電子の集団運動(プラズマ振動)による

- 光は電磁波の一種である。つまりテレビやラジオの電波と同じように電界と磁界が振動しながら伝わっていく。
- 金属中に光がはいると金属中に振動電界ができる。この電界を受けて自由電子が加速され集団的に動く。
- 電子は負の電荷を持っているので、電位の高い方に引き寄せられる。その結果電位の高い方に負の電荷がたまり、電位の低い側にプラスの電荷がたまって、逆極性の電気分極が起きる。



$$D = \epsilon_0 E + P$$

自由電子の電子分極の古典電子論

慣性項

- 電子の位置を u 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とすると、自由電子に対する運動方程式は、

$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = qE$$

摩擦項(電子散乱)

- ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、代入すると

$$\left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau} \right) u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t)$$

電子分極の古典電子論 つづき

- これより変位 u は E の関数として次のように表されます。

$$u_0 = qE_0 / \left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau} \right) = -\frac{q}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0$$

- 自由電子による分極 $P_f = -N_f qu$ の式に代入し

$$P_0 = Nqu_0 = -\frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0$$

の式を得ます。

Drudeの式

分極

- $D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$D_0 = \epsilon_0 E_0 + P_0 = \epsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \equiv \epsilon_r \epsilon_0 E_0$$

- これより、Drudeの式が得られる。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}$$

ここに $\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0}$ である。

①電子散乱のない場合

- $\tau \rightarrow \infty$ とすると

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

~~$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = qE$$~~

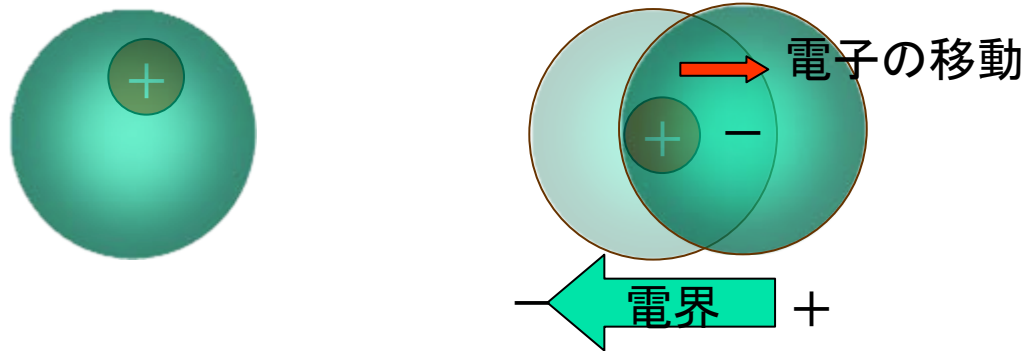
の形に書ける

- この式より、 $\omega = \omega_p$ (プラズマ角振動数) のときゼロを横切る。
- $\omega < \omega_p$ のとき **比誘電率 $\epsilon_r < 0$ である。**
- 負の誘電率は、電界と電束密度が逆向きで、電界が物質内に入り込めないことを意味する。

FAQ

自由電子とプラズマとの関係が分からない

- 金属は電子がたくさんありますが、全体としては中性です。これは、電子による負電荷の分布の中心と原子核の正電荷の中心が一致しているからです。
- 光の電界を受けて電子が+側に移動すると、一側には正電荷が残されます。この結果電気分極が生じるのですが、このように正電荷と負電荷が空間的に分離した状態をプラズマというのです。



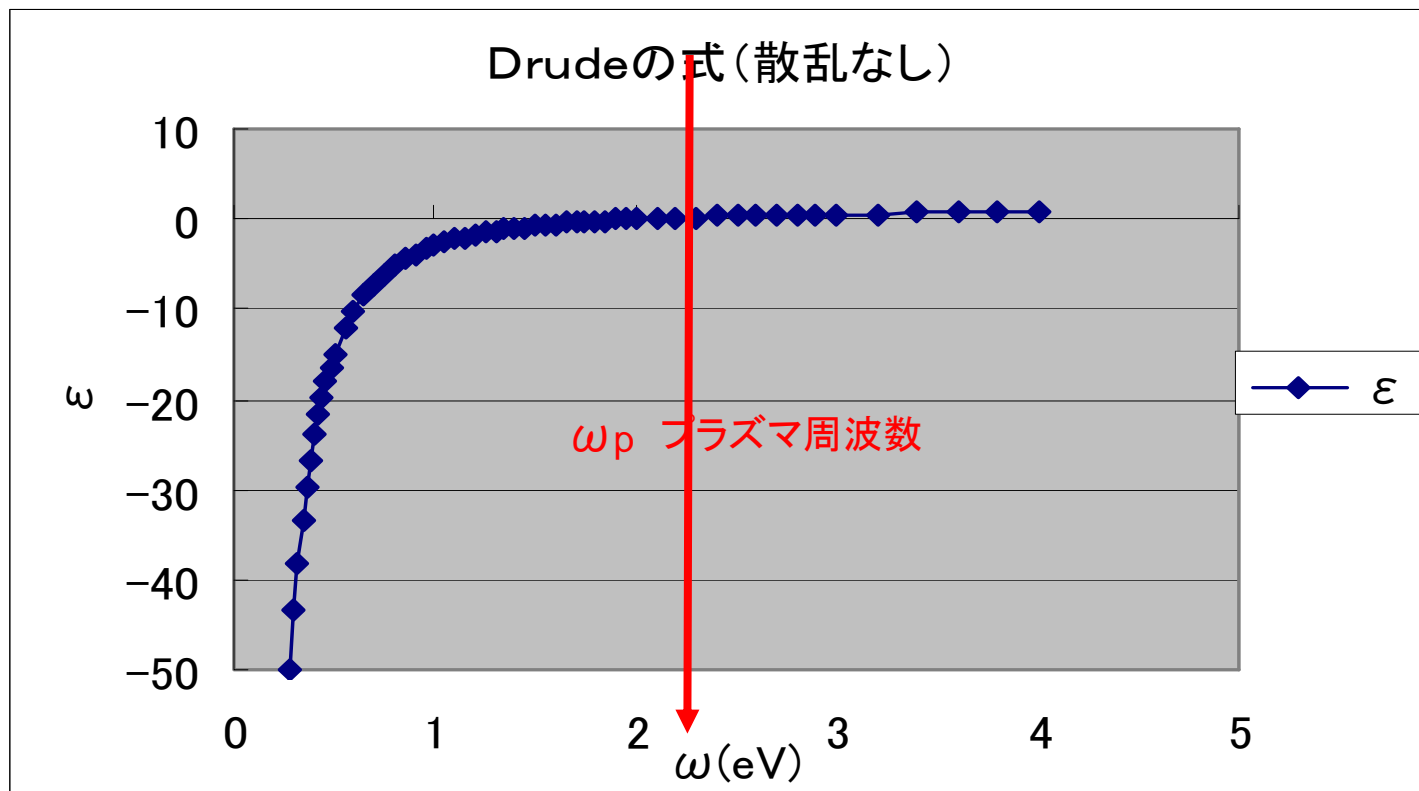
自由電子プラズマ周波数

- $\omega = \omega_p$ のとき、電子は角振動数 ω_p で集団的に振動している。縦波の振動なので、光とは直接相互作用せず、 ε を通じて光の反射スペクトルに急激な変化を与えるが、ピークにはならない。
- ELS (電子損失分光) を用いると、電子波との直接の結合が起きるので、 $\omega = \omega_p$ のときに損失スペクトルにピークが生じる。
- 電子損失は光学的に求められた誘電率から $\text{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon'' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)$ として計算される。

金属の負の誘電率

$$\hbar \omega_p = 2\text{eV}$$

$$\hbar / \tau = 0$$



負の誘電率と反射率

- 電磁気学によれば、反射率Rは

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right|$$

- で表される。もし、比誘電率 ε_r が負の実数ならば、 a を正の数として、 $\varepsilon_r = -a$ と表されるから、上の式に代入して

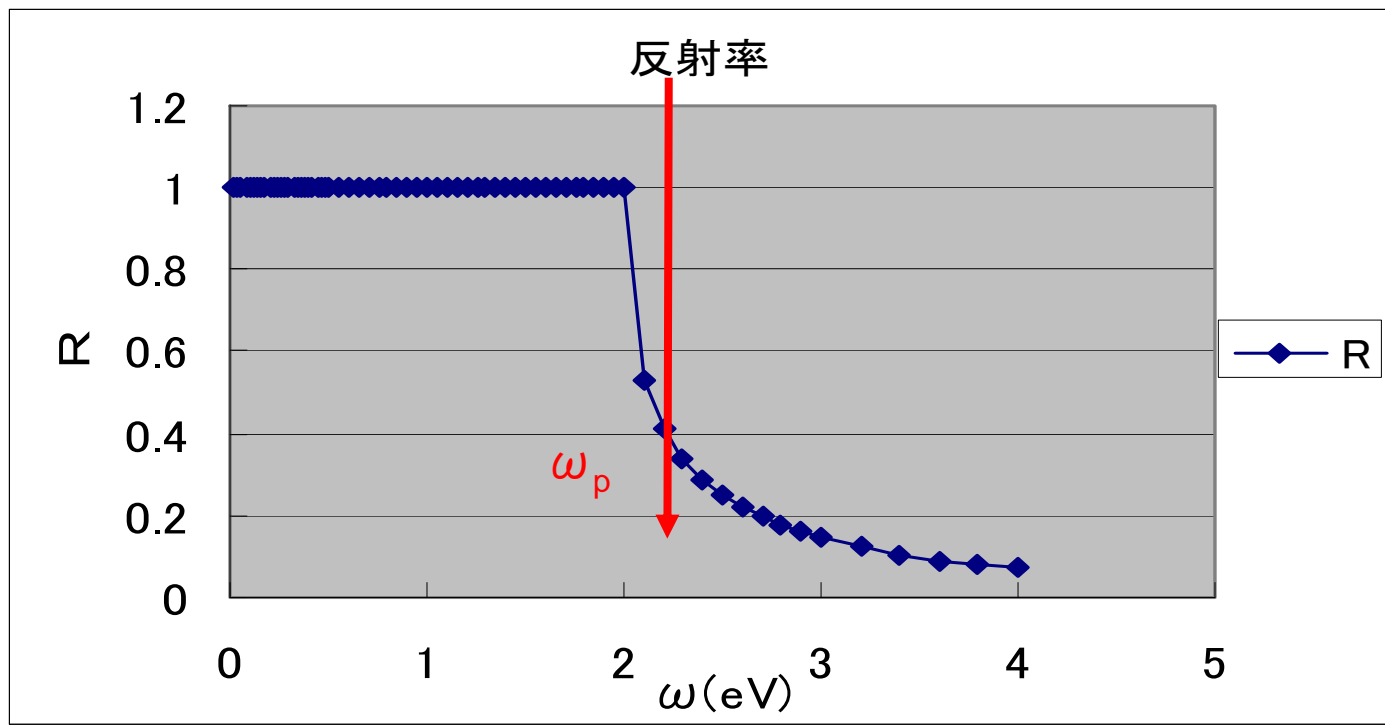
$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{-a} - 1}{\sqrt{-a} + 1} \right|^2 = \left| \frac{i\sqrt{a} - 1}{i\sqrt{a} + 1} \right|^2 = \frac{a + 1}{a + 1} = 1$$

- すなわち100%反射する。

金属の高い反射率

$$\hbar\omega_p = 2\text{eV}$$

$$\hbar/\tau = 0$$



②減衰項(電子散乱)のある場合

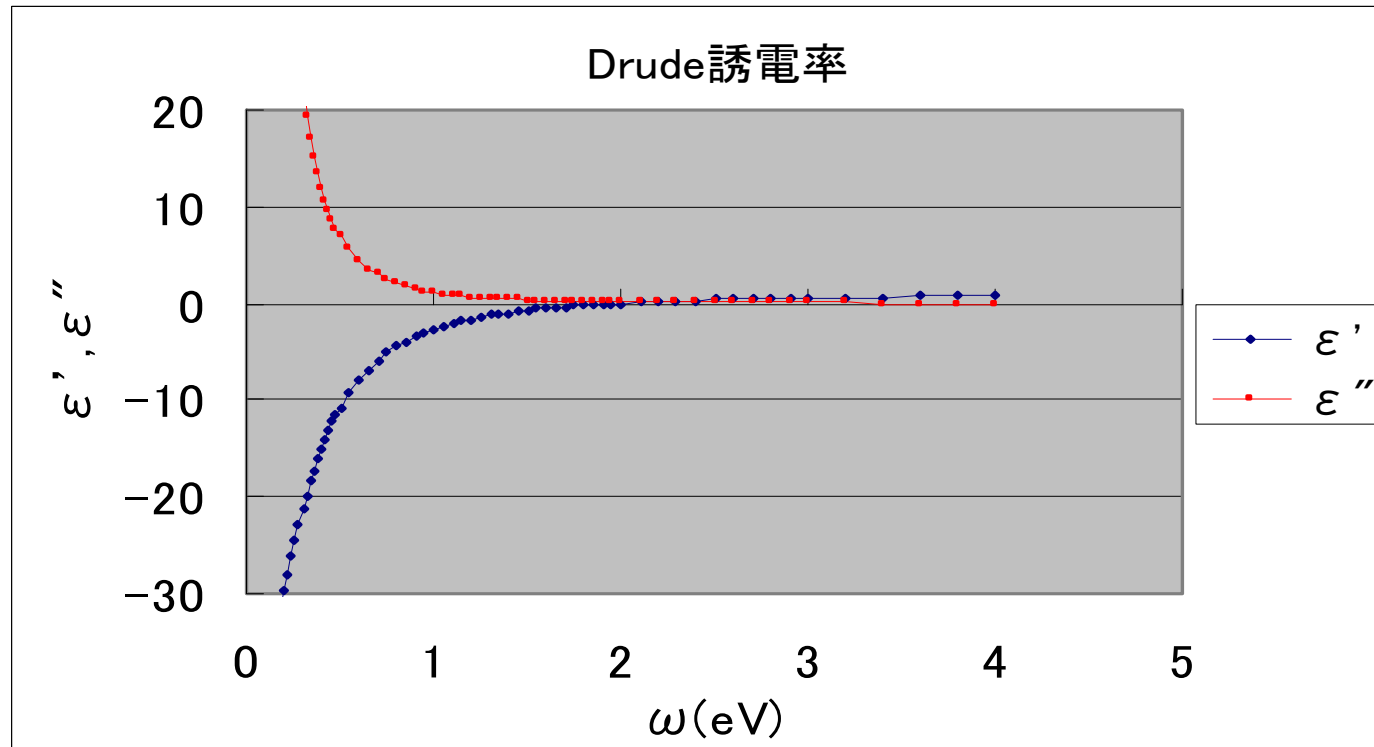
- 比誘電率 ε_r は複素数で表され、実数部を ε'_r 、虚数部を ε''_r とすると、 $\varepsilon_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r$
- 実数部、虚数部に分けて書くと下記のようになる。

$$\varepsilon'_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \quad \leftarrow \text{実数部: 電界と電束が同相}$$

$$\varepsilon''_r = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)} \quad \leftarrow \text{虚数部: 電界と電束の位相が90度ずれている}$$

$\omega_p = \sqrt{nq^2/m\varepsilon_0}$ は、プラズマ角振動数である。

②減衰項のある場合 つづき



$$\hbar\omega_p = 2\text{eV}$$
$$\hbar/\tau = 0.3\text{eV}$$

- 誘電率の実数部は $\omega = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2}$ において0を横切る。
負の誘電率をもつと、光は中に入り込めず、強い反射が起きる。

自由キャリア吸収

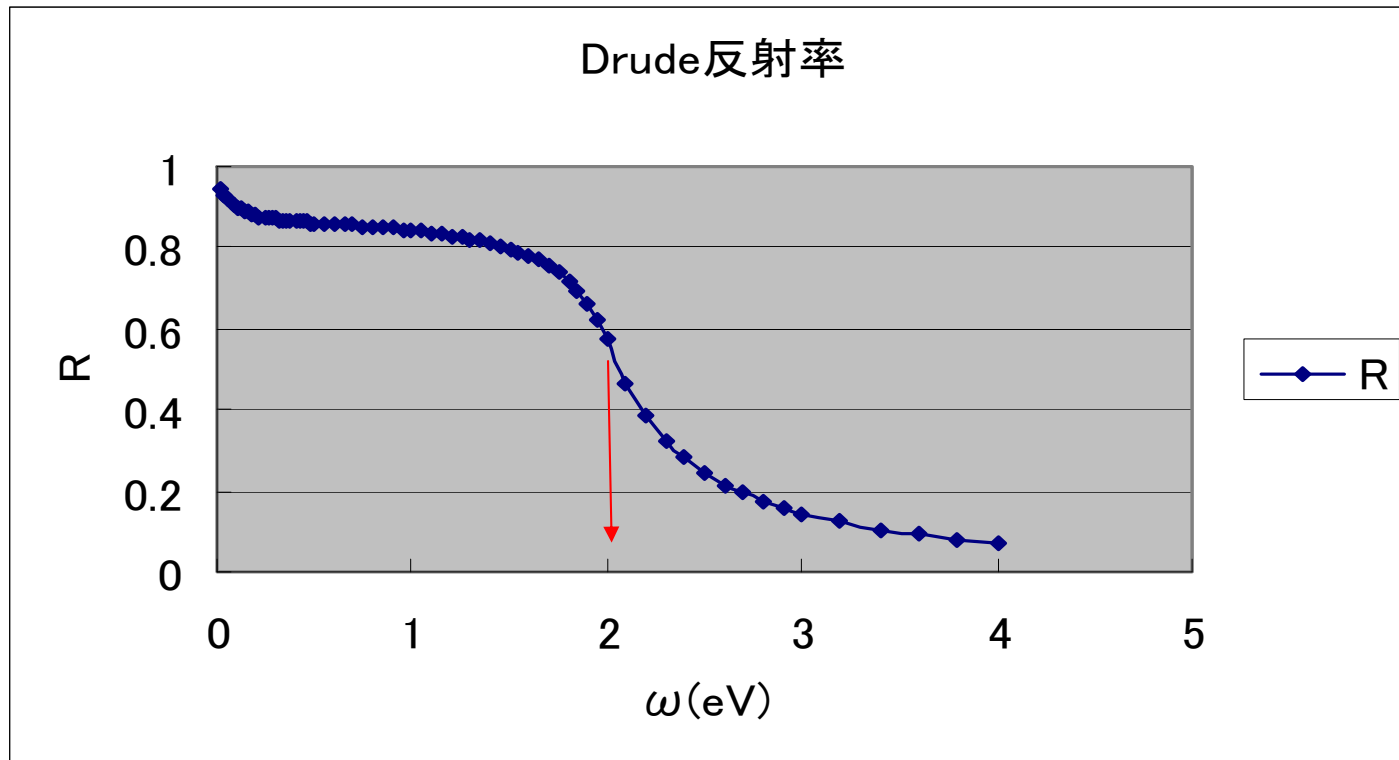
- 自由電子は高濃度不純物添加半導体や透明電極にもある。
- 誘電損失より吸収係数を見積もると右の式になる。ここに n は屈折率である。
- $\omega\tau \gg 1$ のとき α は ω^2 に反比例する。
- 一般に τ は ω の関数であるので $1/\omega^2$ 則からずれる。

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

$$\alpha = \frac{\omega_p^2}{nc\{\omega^2\tau^2 + 1\}}$$

音響フォノン散乱では α は $\omega^{-1.5}$ に比例、光学フォノン散乱では $\omega^{-2.5}$ に比例、イオン化不純物散乱では $\omega^{-3.5}$ に比例する。

金属の高い反射率(減衰項あり)



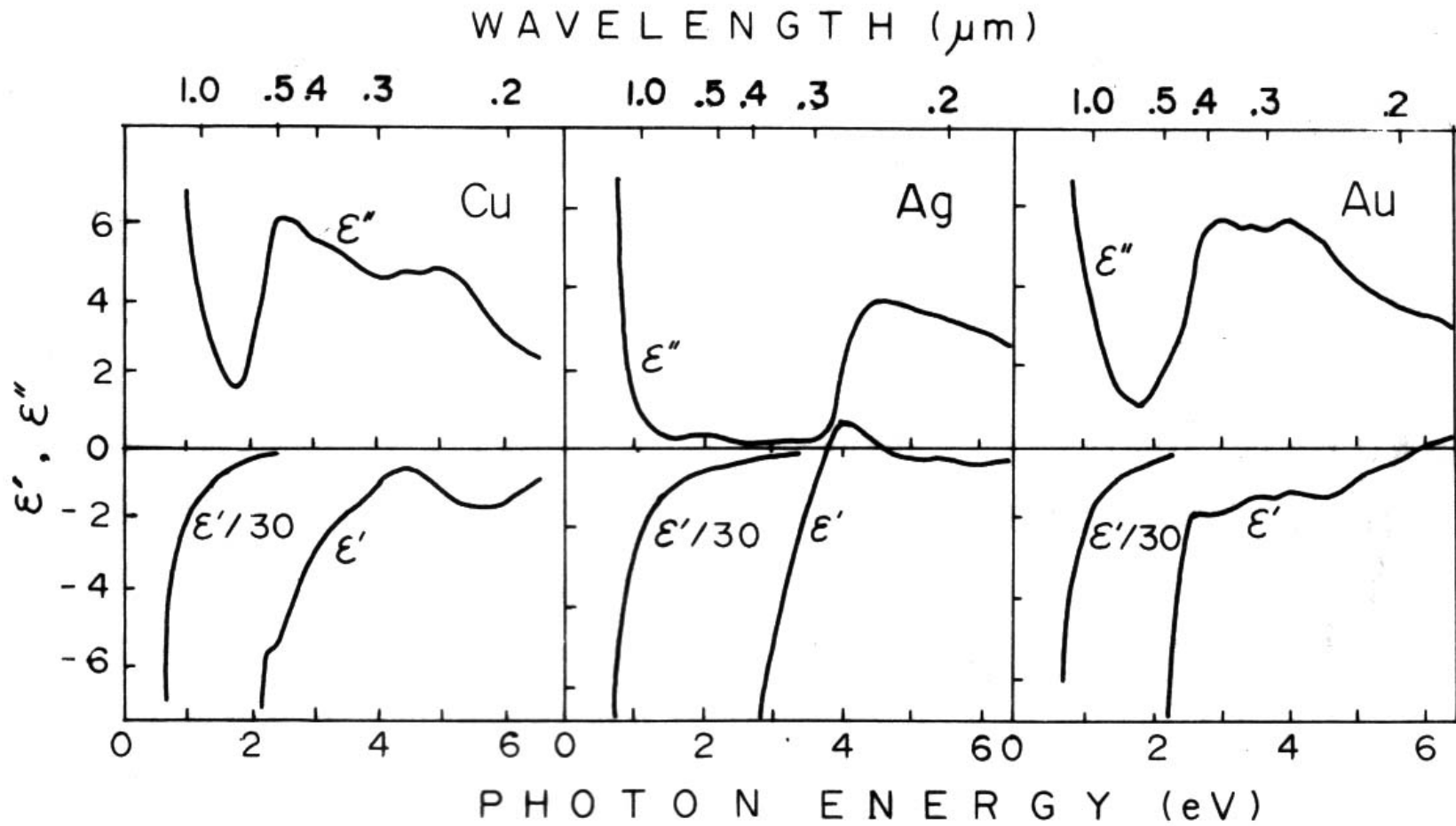
$$\hbar \omega_p = 2 \text{ eV}$$

$$\hbar / \tau = 0.3 \text{ eV}$$

このような場合の反射率のスペクトルは、図に示すように反射率の変化が緩やかになっている。また ω_p 以下の反射率も1よりかなり減少している。



貴金属の誘電率スペクトル



反射率が急落するエネルギーがAu, Ag, Cuで違うのは？ バンド間遷移→古典論では束縛電子系の運動

- 実際の貴金属の比誘電率のスペクトルは、前図に示すようにこれほど単純ではありません。
- 比誘電率の虚数部 ε'' は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大しています。
- この ε'' の増大はバンド間遷移が始まることを表しています。古典論の描像でいえば、電子が原子位置にバネで束縛されていることに相当します。

束縛電子による電子分極

- 電子の位置を u 、質量を m 、固有振動の減衰時間を τ_0 とすると、束縛電子に対する運動方程式は、

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m}{\tau_0} \frac{du}{dt} + m \omega_0^2 u = qE$$

- ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、代入すると

$$m \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau_0} \right) u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t)$$

束縛電子の電子分極(つづき1)

- これより変位 u は E の関数として次のように表される

$$u_0 = qE_0 / m \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau_0} \right) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0$$

- 電子分極 $P = -Nqu$ の式に代入し

$$P_0 = Nqu_0 = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0$$

Lorentzの式

- $D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$D_0 = \epsilon_0 E_0 + P_0 = \epsilon_0 E_0 + \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0 \equiv \epsilon_r \epsilon_0 E_0$$

- これよりローレンツの式が得られます

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

- ここに

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \text{ です。}$$

Lorentzの式：実数部と虚数部

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

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

- ϵ_r' は分散型のスペクトル、 ϵ_r'' は山型のスペクトルとなっている。
- ϵ_r'' は損失をあらわし、吸収スペクトルに対応する。

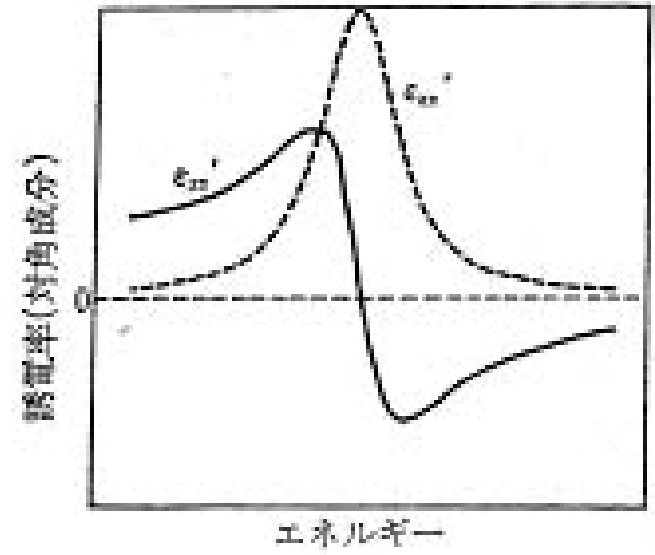
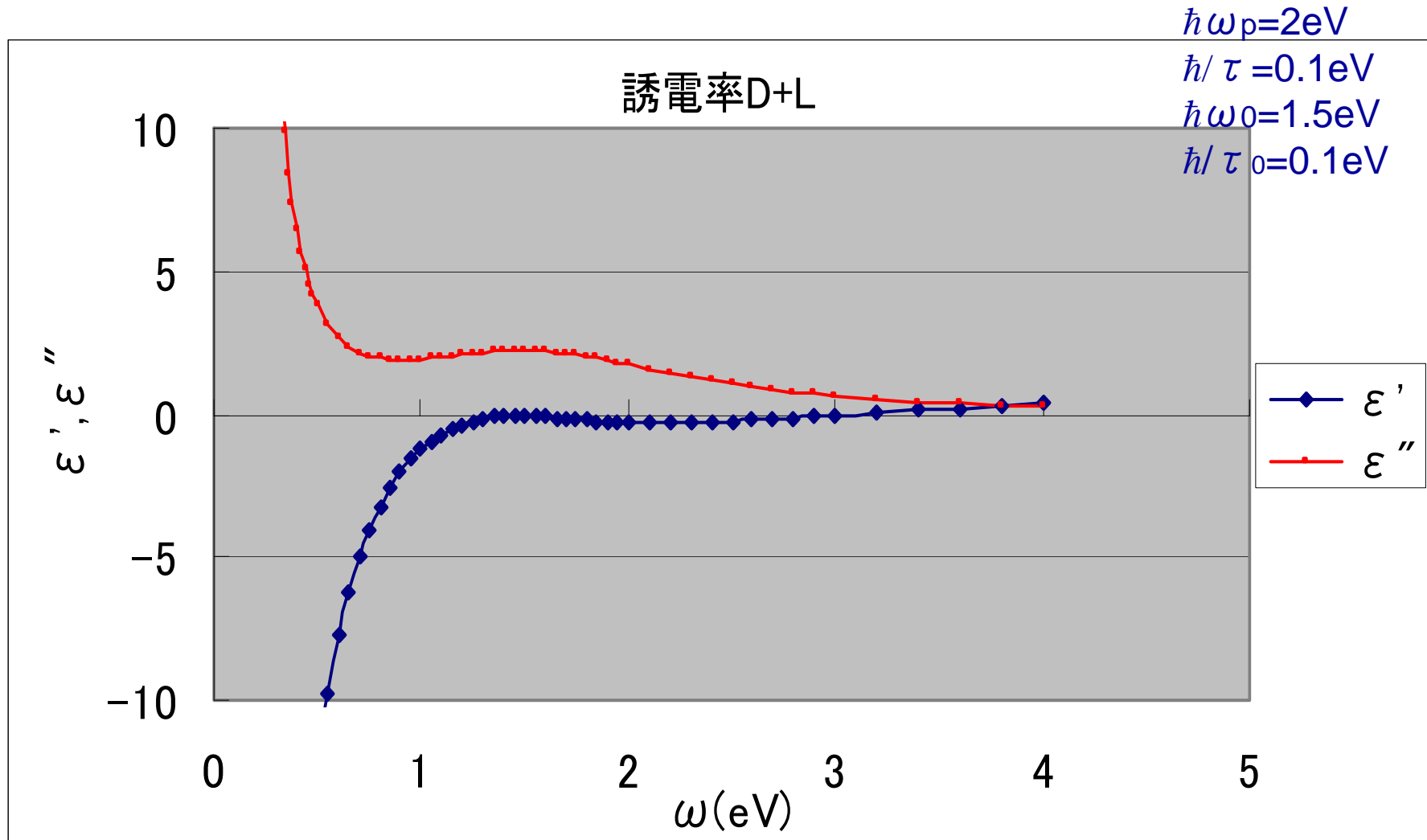


図 4.1 変調された電子の古典的運動方程式より得られた誘電率テンソルの対角成分のスペクトル
 実線は実数部、点線は虚数部。

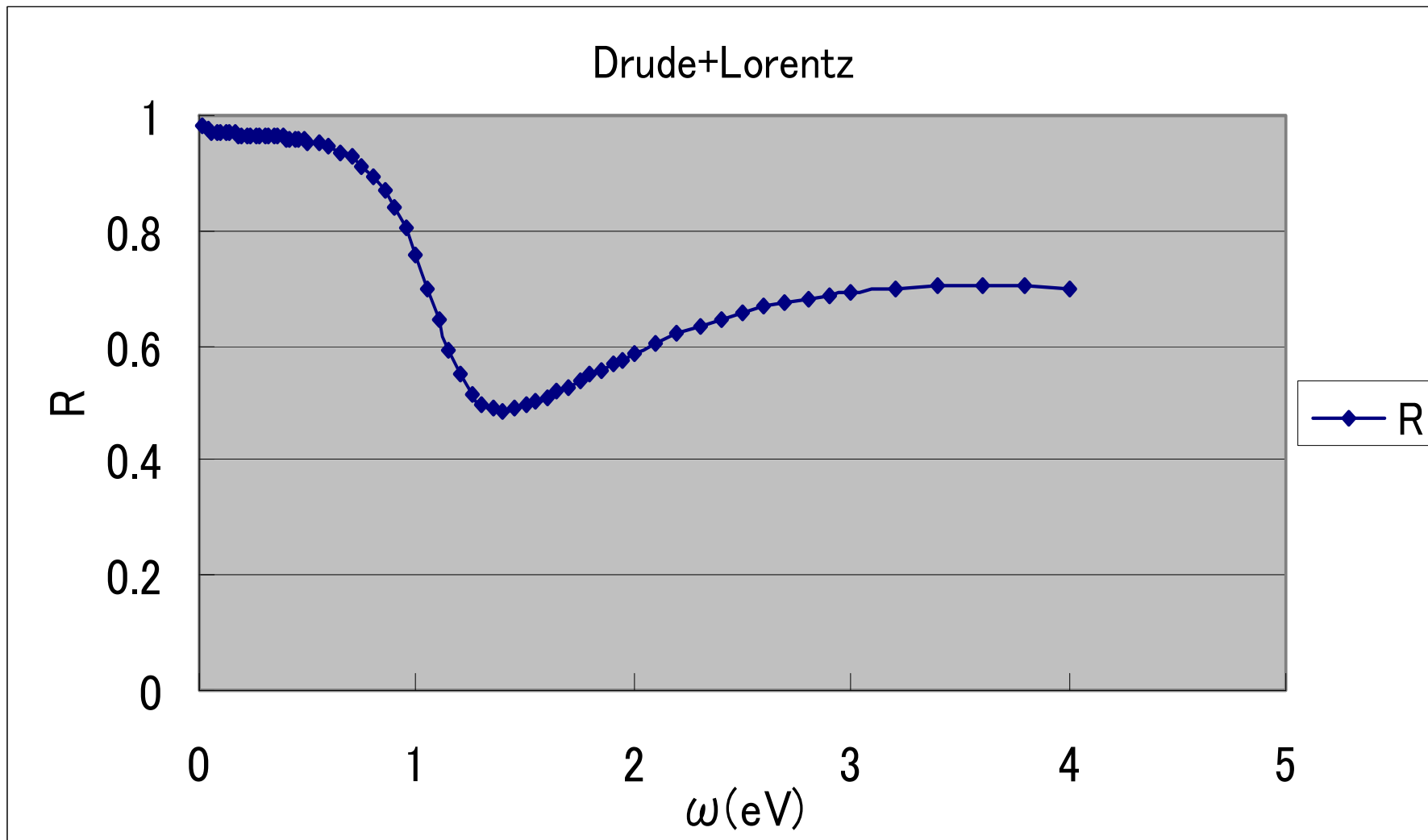


自由電子＋束縛電子の誘電率 Drude+Lorentz

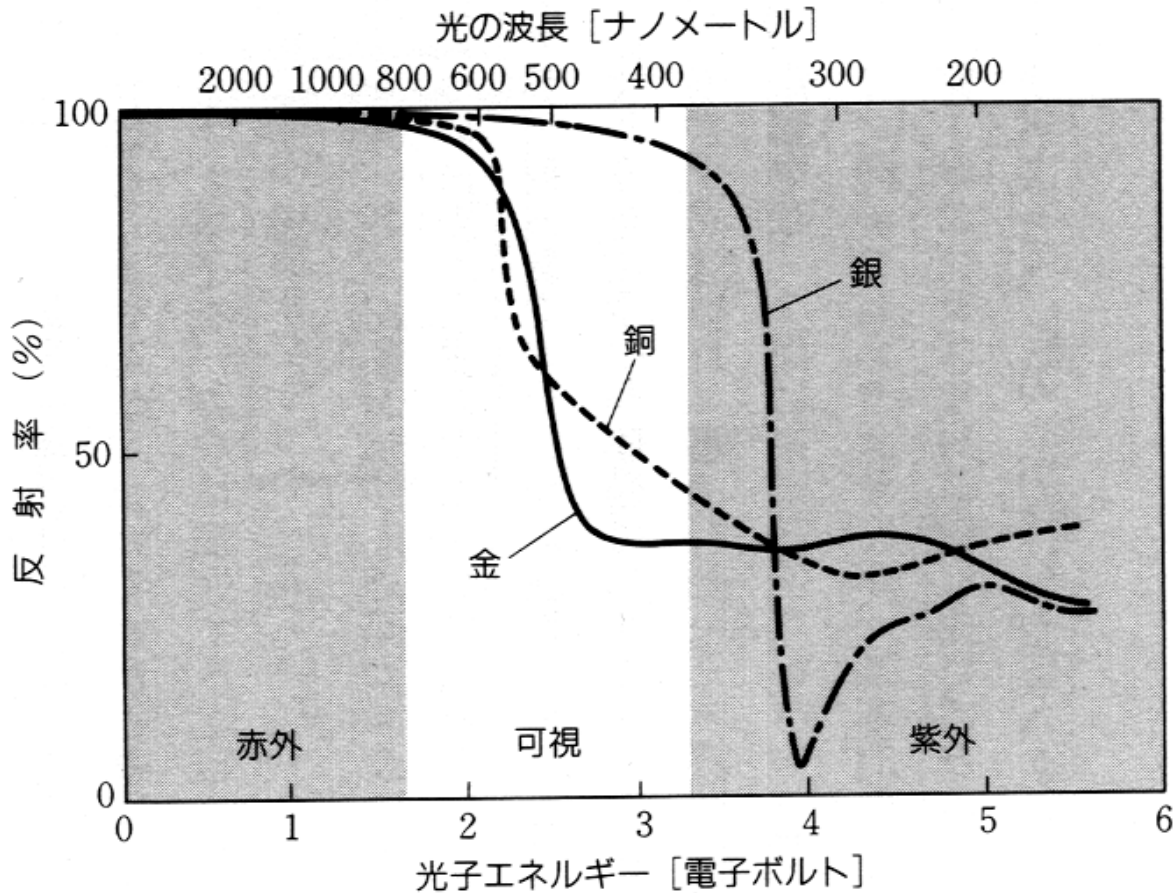


自由電子＋束縛電子の反射

反射 Drude+Lorentz



実例と比べてみよう

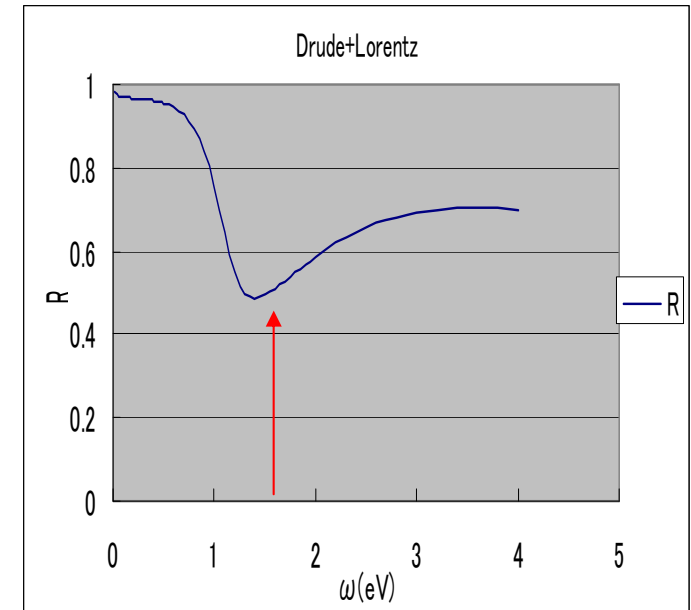


$$\hbar\omega_p = 2\text{eV}$$

$$\hbar/\tau = 0.1\text{eV}$$

$$\hbar\omega_0 = 1.5\text{eV}$$

$$\hbar/\tau_0 = 0.1\text{eV}$$



反射率の急落

- 束縛電子系の光吸収(ローレンツの式で表される)が始まるとその中心エネルギー付近で、 ε' のドローデ曲線にこぶができて誘電率の実数部がゼロを横切り、反射率の急変が起きる。
- ここでは、古典論なのでバネによる束縛を考えたが、実際にはバンド間遷移による吸収を考えるべきで、バンド間吸収の始まるエネルギー位置が見かけのプラズマ周波数になり、ここで反射率の急落がおきる。