



JAPAN SOCIETY FOR THE PROMOTION OF SCIENCE

日本学術振興会

日本学術振興会光電相互変換第125委員会
第267回研究会 (2023.12.15)

光電相互変換工学に 無機材料の果たした役割

佐藤勝昭 (東京農工大学)

光電相互変換工学に無機材料の果たした役割

▶ 要旨

学振125委員会は、1958年に「エレクトロルミネッセンス (EL) 研究委員会」として発足した。その後、光デバイスのめざましい進展とともに、本会は受光・発光を広範にカバーする産学協同の研究会として発展してきたが、2024年に65年の歴史にピリオドを打つことになった。この講演では、光電相互変換に寄与した多くの無機材料に焦点をあてて、その物性と機能について述べたい。

第1章では、「光電現象の物理・デバイス・材料」と題して、受光デバイス（太陽電池、光センサー）、撮像デバイス（撮像管、固体撮像素子）に用いられるさまざまな無機材料とその機能について述べる。

第2章では、「発光現象の物理・デバイス、材料」と題して、照明、画像ディスプレイ、光通信、光記録などに用いられる半導体を中心とする無機材料について概説する。また、情報通信を支えるさまざまなデバイスと材料についても述べる

参考資料

- 1) 塩谷繁雄・豊沢豊・国府田隆夫・柊元宏編「光物性ハンドブック」(1984, 朝倉書店)
- 2) テレビジョン学会編、佐藤勝昭・越田信義著「応用電子物性工学」(1989, コロナ社)
- 3) 応用物理学会編 佐藤勝昭編著「応用物性」(オーム社, 1991)
- 4) 小林洋志著「発光の物理」(2000, 朝倉書店)
- 5) 日本学術振興会光電相互変換第125委員会編,小林洋志監修,中西洋一郎,波多腰玄一 編著「発光と受光の物理と応用」(培風館, 2008.3)
- 6) 佐藤勝昭著「太陽電池のキホン」(SBクリエイティブ, 2011)
- 7) NHK放送技術研究所編「スーパーハイビジョン技術」(日本放送協会, 2021)

はじめに (1)

- ▶ 光電相互変換デバイスの中心は無機半導体材料であるが、これに加えて、金属、セラミクスなど多彩な材料が使われる。
 - 受光デバイスの中心となる太陽光発電には、単結晶・多結晶・アモルファス構造のIV族、II-VI族、III-V族、I-III-VI₂族などアダマンティン系列の半導体およびそれらの混晶が構成要素となる p n 接合を基本となっている。
 - 発光デバイスのうち、近赤外・可視・近紫外の発光ダイオード、半導体レーザーはIII-V族結晶が中心で、特に、V族として窒素を用いたものが脚光を浴びた。また、量子井戸、量子ドットなど量子構造を用いることで高い機能性を付与した。
 - 光電デバイスには上記能動素子材料だけでなく、光の伝搬を制御する受動素子材料も重要で、光ファイバー、光導波路、光アイソレータ、フォトニック結晶、メタマテリアルなど、広範な無機材料が用いられる。

はじめに (2) 光電相互変換第125委員会

趣旨・目的

光と電気の相互変換に関する研究を幅広く促進することを目的としている。
具体的には、

1. 光電相互変換の基礎物理の研究
2. 光電相互変換のための材料の物性研究と開発
3. 光電相互変換を応用したデバイスの研究と開発

を対象とし、この分野の発展と活性化を図るための活動を行っている。

活動の内容

1. 光と物質の相互作用に基づいた現象の探求と制御
2. 無機・有機エレクトロルミネッセンスおよびディスプレイ蛍光体の研究と開発
3. 半導体発光・受光材料およびデバイス、応用システムの研究と開発
4. 新規光機能材料・デバイスの研究と開発
5. その他

この講演では、趣旨・目的のための無機材料の役割を述べたい。

はじめに (3) 光電相互変換の基礎物理

- ▶ 光電相互変換は現象論的には、「物質」を介した「光」と「外場」との相互作用である。
- ▶ 励起された電子のエネルギーが物質の束縛エネルギー(仕事関数)を超えると光電子放出が起きる。これが**外部光電効果**である。
- ▶ 一方、光によって物質中にリアルあるいはバーチャルな励起を生じることで、物質の電子状態の変化が起き、導電率の変化(光導電効果)が生じる。これが**内部光電効果**である。
- ▶ 逆に、外場(光・電場・電流注入・応力)によって電子状態が励起され基底状態に戻る時に光を放出するのが発光現象(**ルミネッセンス**)である。
- ▶ 異種物質を人工的に接合したとき接合界面に生じる内部電場があると、光学遷移でできた電子とホールが逆向きにドリフトされて空間電荷が発生して起電力が生じる。これを**光起電力効果**という。
- ▶ 逆に、異種物質の接合において生じたダイオードに順方向電流を流すと、電子とホールが再結合した時に光を放出する。これが**発光ダイオード**である。



CONTENTS

I. 光電現象の物理・デバイス・材料

1.1 光電現象の分類と応用

1.2 受光デバイスと無機材料 (1) 太陽電池

1.3 受光デバイスと無機材料 (2) 可視赤外受光素子

1.4 受光デバイスと無機材料 (3) 遠赤外・THz

1.5 受光デバイスと無機材料 (4) 撮像管

1.6 受光デバイスと無機材料 (5) 固体撮像素子

II. 発光現象の物理・デバイス・材料

2.1 発光現象の物理

2.2 発光の物理に基づく発光材料の分類

2.3 半導体の発光

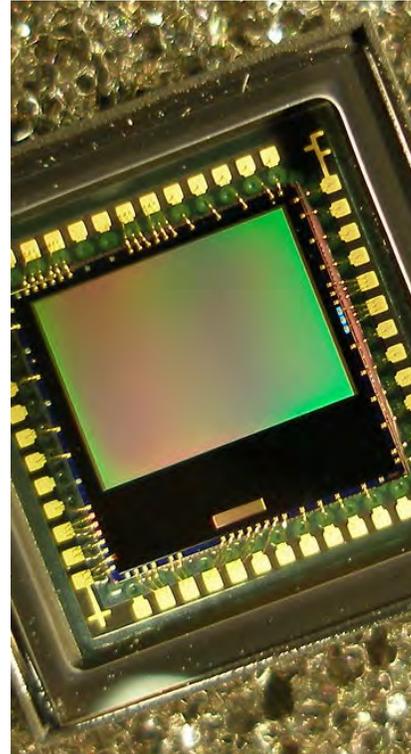
2.3.1 発光ダイオード

2.3.2 レーザダイオード

2.4 ディ스플레이

2.5 情報通信と光テクノロジー

I . 光電現象の物理・デバイス・材料



1.1 光電現象の分類と応用

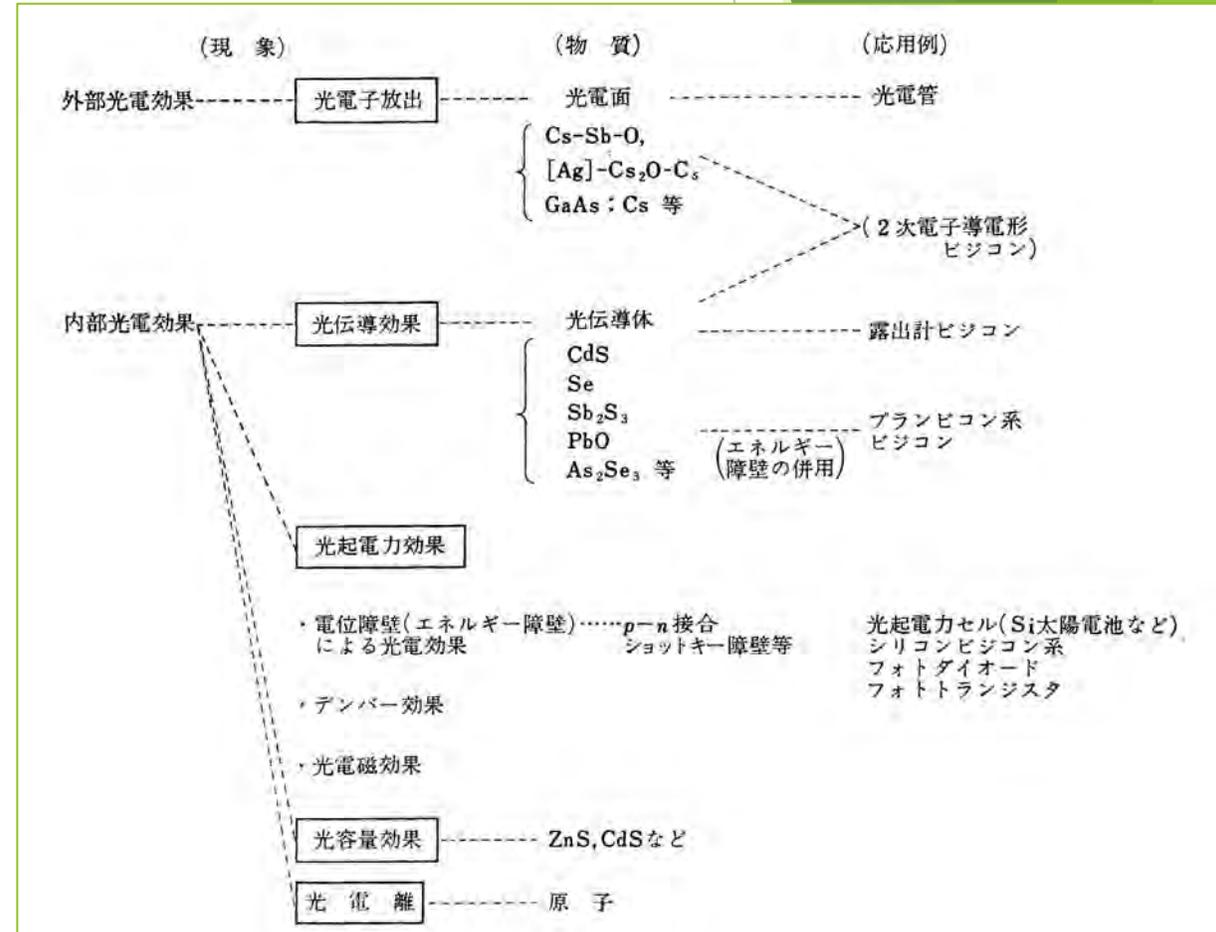
▶ 光電効果は大別して2つの範疇に分けられる。

(1) 外部光電効果.....光電子放出

光のエネルギーを得た物質から真空中に電子が飛び出す現象をいう。光電管・光電子増倍管やテレビジョン用撮像管の光電面として使われる。また、X線を用いたXPS、紫外線を用いたUPSなどの光電子スペクトルは物質の電子状態の観測手段、さらには分析手段として発展した。

(2) 内部光電効果.....光伝導,光起電力効果,他

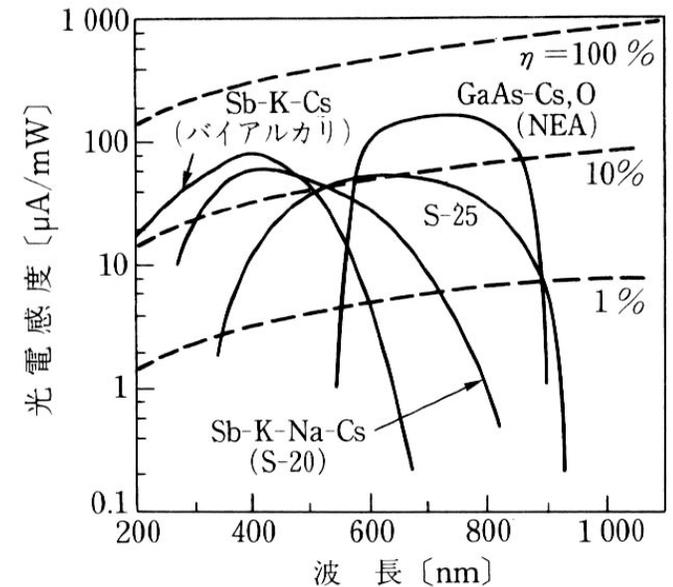
光のエネルギーで物質中の電子が高いエネルギー状態に励起されて自由な電子,正孔が増大し,その結果物質の電気伝導度が増大したり,あるいは起電力を生じるなどの場合をいう。光通信用受光素子、光電センサー、撮像デバイス、太陽電池などとして広く応用されている。



光電現象の分類と応用例 (吉川重夫: テレビジョン25 [8] 607 (1971))

(a) 光電子放出と材料

- ▶ 光電子放出の過程は、励起→輸送→脱出の3つに分けられる。各過程に影響する主なパラメータは、それぞれバンドギャップ・電子拡散長・仕事関数である。
- ▶ 19世紀末には、**アルカリ金属**(Na-K)において可視光での光電子放出が見出され、1913年には光電管が作られた。1929年にはAg-O-Csの**複合光電面**S1が開発され、1930年にはこれを用いた光電管が作られた。その後、バイアルカリ光電面、赤外域まで感度をもつ**マルチアルカリ光電面**が登場、さらに、III-V族半導体結晶表面にCs-Oを吸着させた**NEA**(負の電子親和力)光電面が開発された。NEA光電面にはGaAs:Cs-O、InP:Cs-O、GaP:Cs、Si:Cs-Oなどがある。**(浜松ホトニクス：光電子増倍管その基礎と応用)**
- ▶ 図は代表的な光電子放出材料の分光感度特性の比較である。

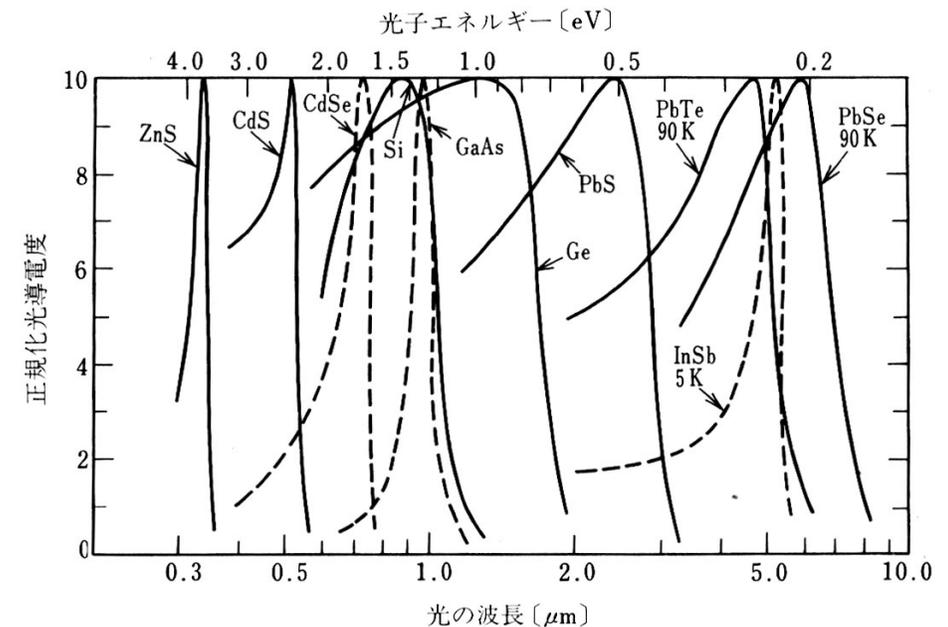


高感度光電面の分光特性

佐藤勝昭・越田信義「応用電子物性工学」4.3.4節(コロナ社1989)による

(b) 光導電効果と半導体材料

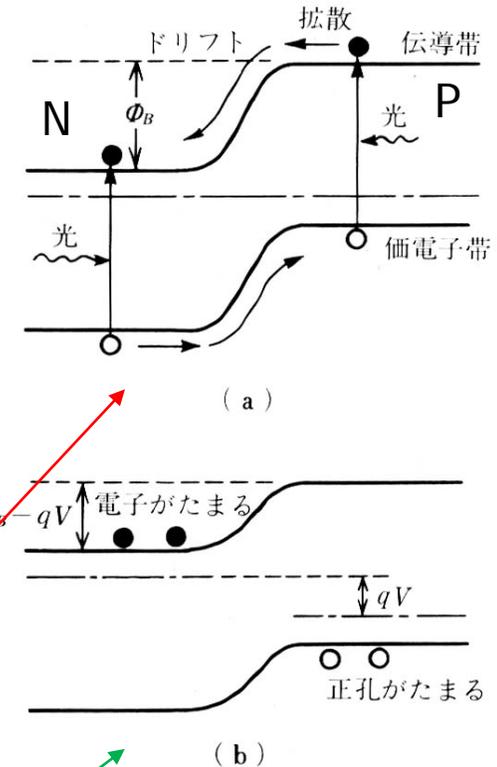
- ▶ 半導体に光を照射すると、光学遷移によって自由電子・ホール対が生成され導電率が高くなる。これを光導電効果という。
- ▶ 光導電効果には、キャリアの生成過程により真性型と外因型に分けられる。真性型はGe, Se, CdS, InSbなどバンド間遷移によるもの、外因型はAu, Cuなどの不純物を添加したGeなど不純物準位を介した光学遷移によるもので主に赤外域で用いられる。
- ▶ 図は、さまざまな半導体の真性型光導電効果の波長依存性を示している。ピークで正規化してある。
- ▶ いずれもバンドギャップ付近でピークを取るが、低エネルギーの裾は、欠陥や不純物の関与する遷移による。高エネルギー側では表面付近でのみキャリアが生成するので表面欠陥によるキャリア再結合の増加で低下している。



いろいろな半導体の光導電スペクトル
佐藤勝昭編：応用物性 図3.33 p137 (1991)

(c) 光起電力効果と半導体材料

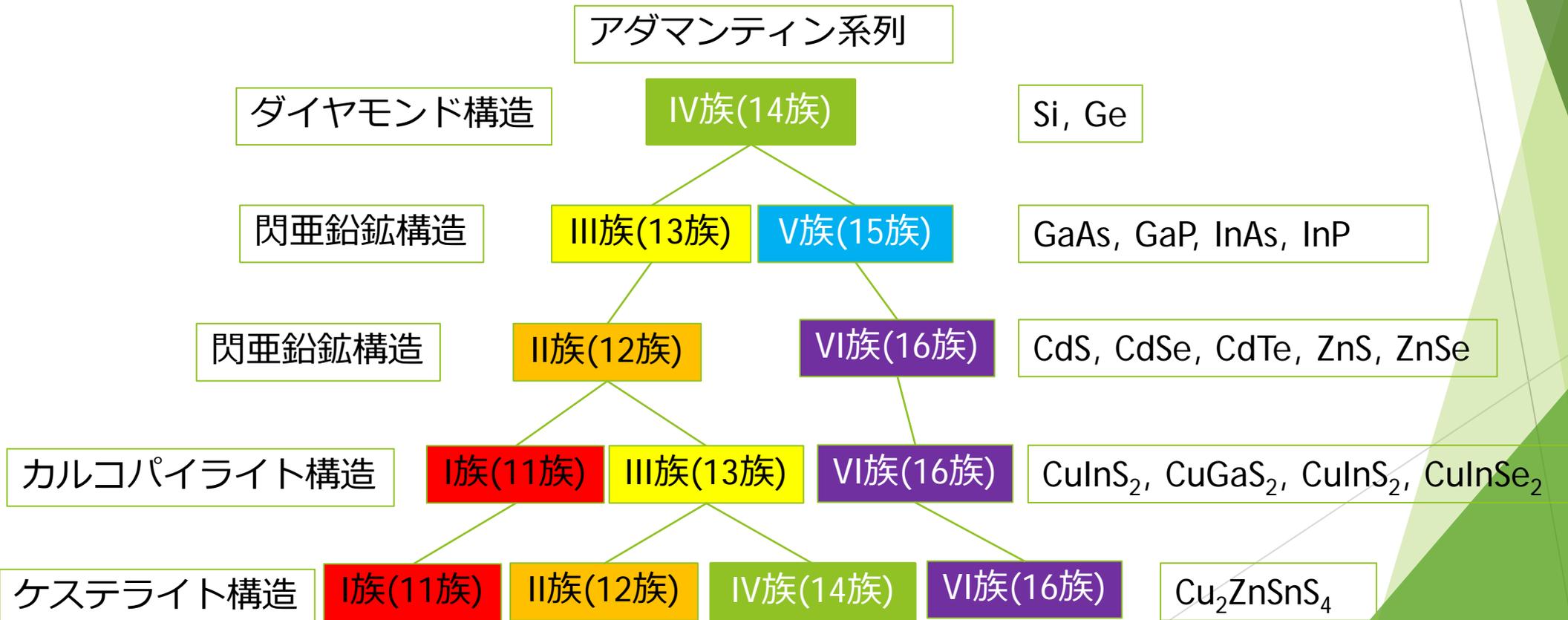
- ▶ 光起電力効果は、半導体内に作り付けられた内部電場により、光学遷移で生じた電子・ホールが逆向きにドリフトすることで生じる。
- ▶ 内部電場の発生する機構として、pn接合、ヘテロ接合、ショットキー接触などがある。
- ▶ 図はpn接合に光を照射した時の、キャリアのドリフトを示している。光で生成されたキャリアが、接合付近まで拡散すると、空乏層の内部電場によって電子はn側にホールはp側にドリフトされ、p側が正に、n側が負に帯電し、光起電力 V が発生する。しかし、 V はpn接合の順バイアスとなって障壁を低下させるので、光で生成されたキャリアの一部は、もとの領域に戻り過剰少数キャリアとして再結合して消滅する。
 - ▶ (a)は、外部回路で短絡した場合で、障壁の高さは常に接合の拡散電位に保たれ、過剰多数キャリアは**短絡光電流** I_{sc} として外部回路に取り出される。
 - ▶ (b)は、外部に負荷抵抗を接続した場合で、抵抗による電圧降下と等しい大きさの光起電力 V が発生した状態で釣り合い、外部回路には、短絡光電流と、順方向電流の差で表される $I = I_{sc} - I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right)$ が流れる。ここに I_0 は暗状態での逆方向飽和電流。



pn接合の光起電力効果。(a)外部回路を短絡したとき。(b)外部回路を開放または負荷抵抗を接続したときのエネルギー帯図

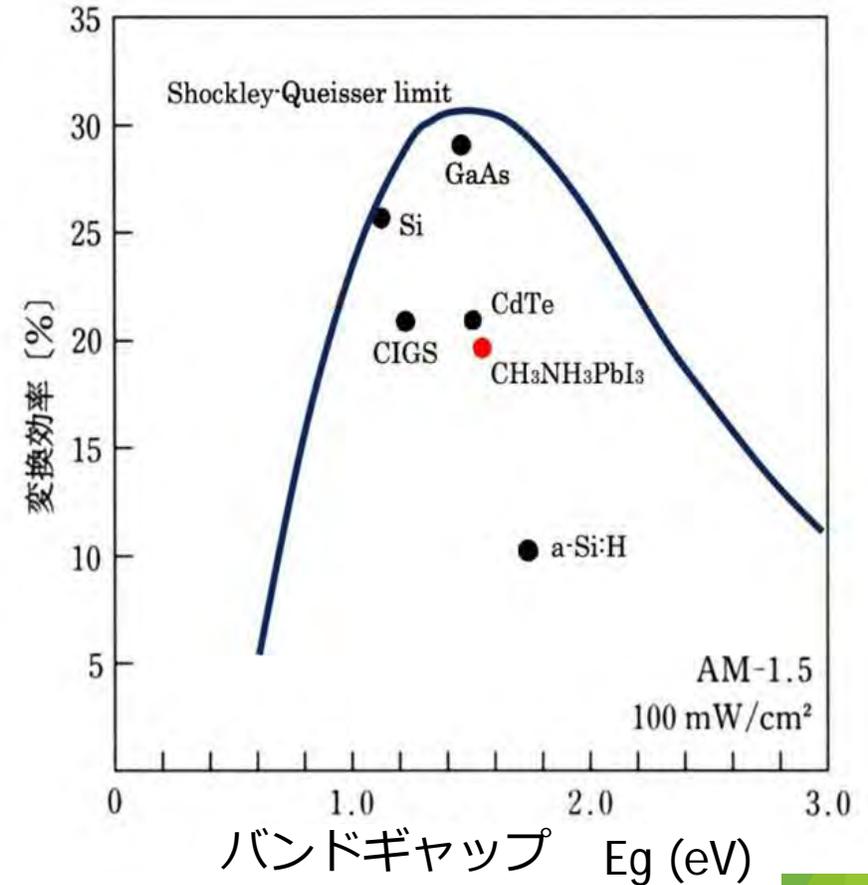
1.2 受光デバイスと無機材料 (1)太陽電池

- ▶ 受光デバイス（太陽電池、光センサー）は、最近になって有機無機ペロブスカイト材料が出現するまで、無機材料によって支えられてきた。特に、太陽電池材料は、長らく、Si, GaAs, CdTe, CIGSなどアダマンティン系列の無機材料を用いたpn接合デバイスが主流であった。



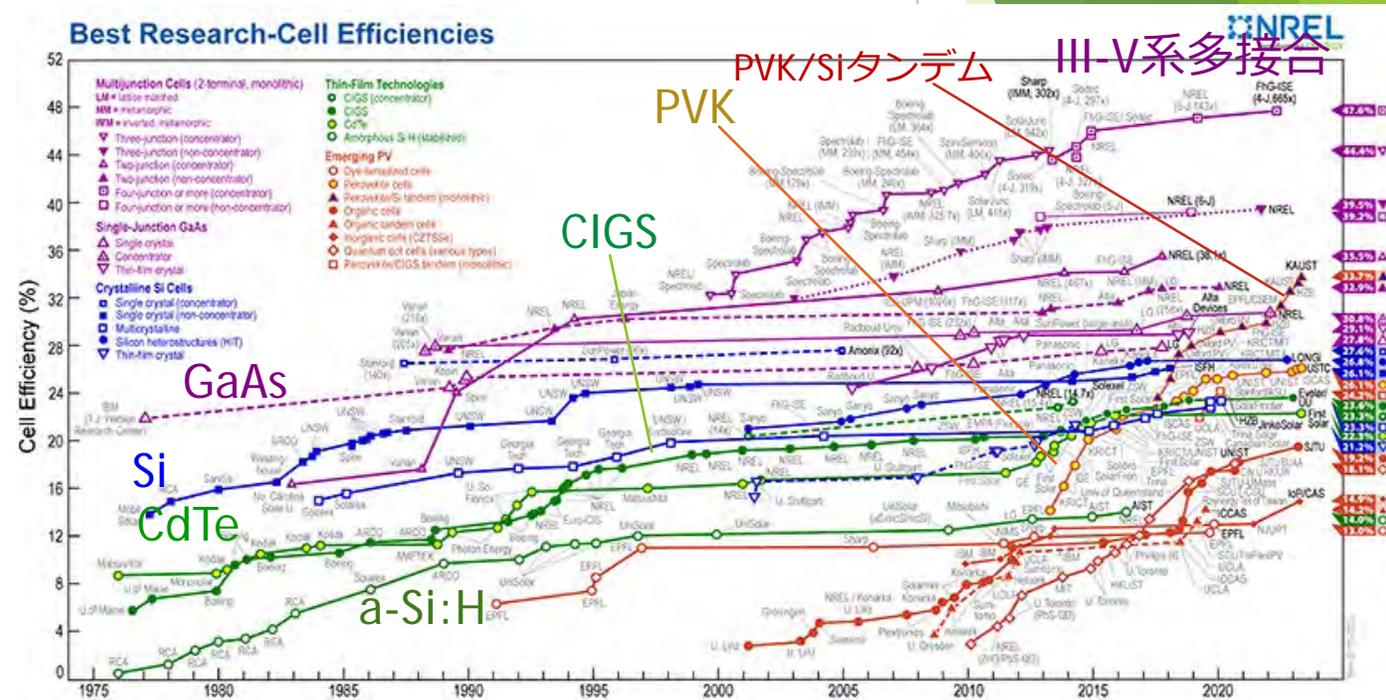
(a) 理論限界効率とさまざまな半導体

- ▶ 図の実線は理論限界変換効率曲線と呼ばれ、ShockleyとQueisserが「詳細釣り合いの法則」により理論的に予測した変換効率とバンドギャップの関係を表す曲線である。
- ▶ これによるとバンドギャップが1.4eV付近で最大値約30.5%をとることがわかる。
- ▶ 1.4eV以下では、バンドギャップが小さいので、開放端電圧 V_{OC} が低下する。一方1.4eV以上ではスペクトルの利用効率が低下し短絡電流 I_{sc} が低下する。
- ▶ 単結晶Si太陽電池の変換効率は理論限界にほぼ達しており、エピタキシャルGaAs薄膜太陽電池についても理論限界の90%を超える値となっていることがわかります。



(b) 太陽電池変換効率の年変化

- ▶ 図は米国NRELが毎年発表する各種太陽電池の最高変換効率の推移である。
- ▶ Si単結晶セルが最も普及している。
- ▶ GaAs単結晶などIII-V族混晶とGeを用いた多接合セルは宇宙用として開発され45%を超える変換効率を実現している。
- ▶ 薄膜太陽電池としてはアモルファスSi、CdTe多結晶、CIGS多結晶が使われる。さらに資源に配慮したCZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)多結晶が注目されている。
- ▶ 21世紀に入って有機無機ハイブリッドペロブスカイトが急伸しており塗布型ということでSiとのタンデムが進展している。



(c) 太陽電池の課題

▶ より高効率をめざす

- ▶ 太陽光のスペクトルの有効利用→多接合タンデム太陽電池
- ▶ 太陽光の強度を強める→集光型太陽電池

▶ より少ない資源で

- ▶ 吸収係数の高い材料の利用→シリコンからCIGSやCdTeなどの薄膜へ

▶ 希少元素・有毒材料を使わない

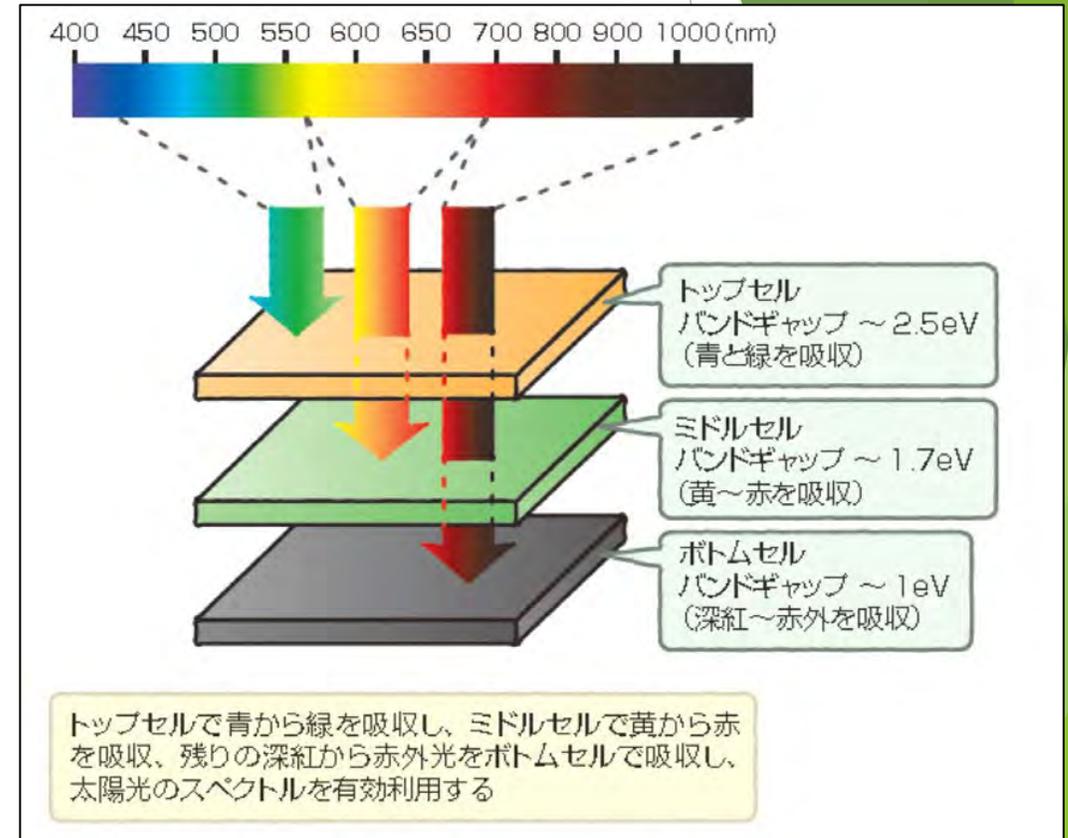
- ▶ クラーク数の高い元素を用いない→カルコパイライト CuInGaSe_2 からケステライト $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ へ
- ▶ 毒性の高い元素を用いない→カドミウム、鉛などを用いない

▶ より低コストのプロセスで

- ▶ バルク結晶：ウェハー切断・セル作製・モジュール化→薄膜成膜・セル,モジュール形成
- ▶ プロセスの簡素化→塗布：有機無機ペロブスカイト

(d) 多接合タンデム太陽電池

- ▶ 図は3接合型タンデム太陽電池の概念図である。トップセルで青から緑を吸収し、ミドルセルで黄から赤を吸収し、残りの深紅から赤外光をボトムセルで吸収することで、太陽光のスペクトルを有効利用している。
- ▶ しかし、3つのセルを積層しても、3つの太陽電池それぞれの最大出力を合わせた出力を得ることはできない。なぜなら、2番目、3番目のセルには、上のセルで吸収された光が届かないことや、直列につなぐので電圧は足し算になるが、電流は短絡電流 J_{sc} の最も小さなセルで抑えられてしまうからである。
- ▶ このほか、セルを積層する製造工程の中で、上に載せたセルの結晶性が悪くなり、性能が十分に発揮できないということもある。



宇宙用に開発されたInGaP/InGaAs/Geの3接合太陽電池では、InGaPトップセルは660nm以下、InGaAsミドルセルは660～890nm、Geボトムセルは890～2000nmの波長領域の光を変換する。

佐藤勝昭：太陽電池のキホン(SBクリエイティブ,2011)p63

(e) 集光型太陽電池

- ▶ 宇宙用に開発された複雑な構造のセルは、効率が高くて高コストなので、大面積の太陽電池モジュールとしては用いられない。しかし、安価なレンズや鏡で集光すれば小面積のセルでも十分な電力をつくれるので、宇宙用のセルを地上用に転用することができる。
- ▶ 集光した場合には、単位面積あたりの短絡電流は集光比に比例して増大し、開放電圧は集光比の対数に比例してゆっくり増大する。さらに、曲線因子も多少増大することが知られている。この結果、集光比とともに変換効率が改善される。

図1 フレネルレンズ集光型太陽電池の構成図

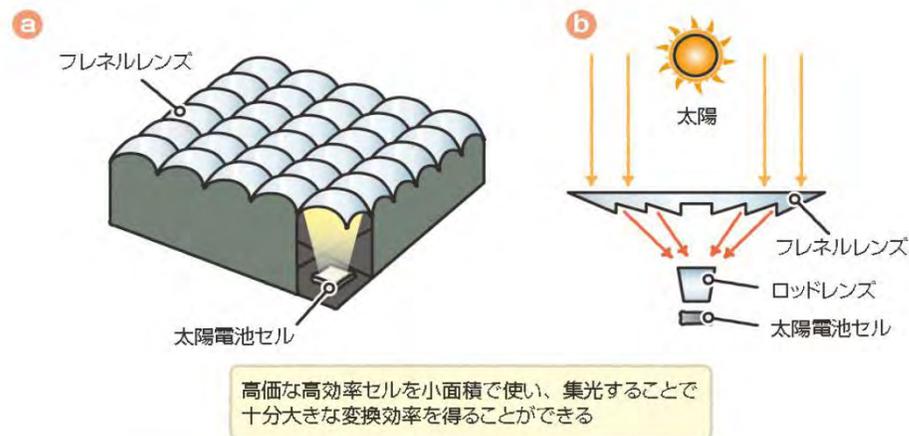
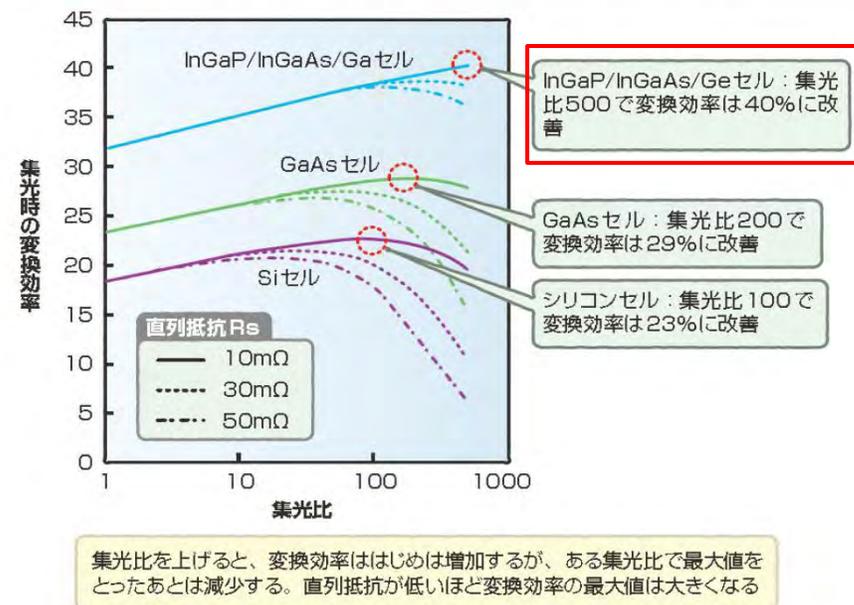


図2 集光比を上げると変換効率は非集光の場合より向上する



出典：シャープ技報93(2005)49-53

(f) 希少元素を用いない

- ▶ 表に、クラーク数を30位まで掲げる。おおまかには、酸素 (O) が50%、シリコン (Si) が25%を占めている。
- ▶ クラーク数から見るかぎり、次世代においてもシリコンが最も重要な太陽電池材料であり続けることは間違いない。
- ▶ 太陽電池材料として研究されているガリウムヒ素 (GaAs)、テルル化カドミウム (CdTe) も30位以内にはない。
- ▶ CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) についても、かろうじて銅 (Cu) が25位に入っているだけなのでインジウム (In) に代えてスズ (Sn、30位) と亜鉛 (Zn、31位) を使う $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ という 4元化合物に置き換える研究が行われている。

表 1 クラーク数

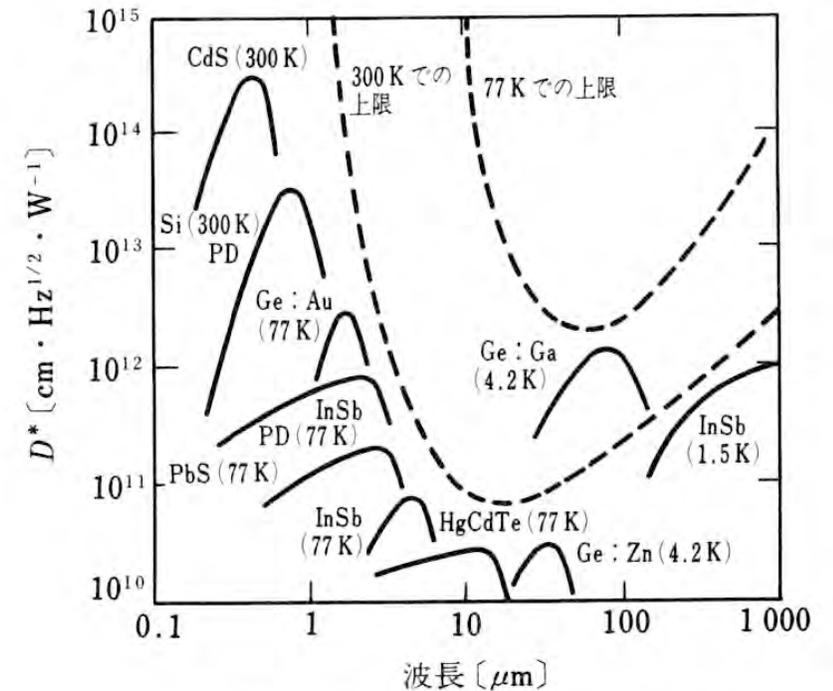
順位	元素	クラーク数	順位	元素	クラーク数	順位	元素	クラーク数
1	酸素(O)	49.5	11	塩素(Cl)	0.19	21	クロム(Cr)	0.02
2	ケイ素(Si)	25.8	12	マンガン(Mn)	0.09	22	ストロンチウム(Sr)	0.02
3	アルミニウム(Al)	7.56	13	リン(P)	0.08	23	バナジウム(V)	0.015
4	鉄(Fe)	4.70	14	炭素(C)	0.08	24	ニッケル(Ni)	0.01
5	カルシウム(Ca)	3.39	15	硫黄(S)	0.06	25	銅(Cu)	0.01
6	ナトリウム(Na)	2.63	16	窒素(N)	0.03	26	タングステン(W)	0.008
7	カリウム(K)	2.40	17	フッ素(F)	0.03	27	リチウム(Li)	0.006
8	マグネシウム(Mg)	1.93	18	ルビジウム(Rb)	0.03	28	セリウム(Ce)	0.0045
9	水素(H)	0.87	19	バリウム(Ba)	0.023	29	コバルト(Co)	0.004
10	チタン(Ti)	0.46	20	ジルコニウム(Zr)	0.02	30	スズ(Sn)	0.004

アメリカの地質学者クラークが算出した地球上の地殻表層部(地表部から海面下約16kmまでの岩石圏93.06%、水圏6.91%、気圏0.03%)に存在する元素の割合を質量パーセントで表した指数。この地殻表層部の質量は地球全質量の約0.7%にあたる

佐藤勝昭：太陽電池のキホン(SBクリエイティブ,2011)p183

1.3 受光デバイスと無機材料 (2) 可視～中赤外受光素子・光センサー

- ▶ 受光デバイスには、PD(フォトダイオード)、フォトトランジスター、光導電素子、さらにはイメージングデバイスが含まれるが、波長領域毎に異なる無機材料が用いられる。
- ▶ 半導体の検出能 $D^* = A^{1/2} \Delta f^{1/2} / NEP$ は図のように表され中赤外の波長 $10\mu\text{m}$ 付近が極小になっている。
- ▶ 可視域の光センサーには **CdS** の光導電素子が使われる。
- ▶ 光ファイバー通信用PDとしては、**Si** が $0.4\sim 1.1\mu\text{m}$ 、**Ge** は $1\sim 1.6\mu\text{m}$ 、**InGaAs** が $0.9\sim 1.7\mu\text{m}$ で用いられる。
- ▶ 近～中赤外では **PbS** 光導電素子、**InSb** のPD(冷却型)が使われる。
- ▶ 中～遠赤外では **HgCdTe**、**Ge:Zn**(冷却型)光導電素子が使われる。



いろいろな光検出器の検出能の波長特性 (PDはフォトダイオード、それ以外は光導電素子) 佐藤勝昭編：応用物性 図3.53 p153 (1991)

1.4 受光デバイスと無機材料 (3) 遠赤外(THz波)

- ▶ THz波の検出器は、熱型の検出器と非熱型の検出器に分けられる。
- ▶ **熱型**の検出器はTHz波の吸収により素子の温度が上がり、それを電気抵抗変化などとして検出するものである。**温度変化を検出**するので、応答速度はミリ秒程度となり遅い。
- ▶ **非熱型**の検出器は、テラヘルツ波の吸収が直接電子状態の変化を引き起こし、電流などとして反映されるため、一般的には応答速度はns以下と高速である。
- ▶ また、検出器には室温で動作可能な非冷却型と低温（液体He温度程度以下）で動作する冷却型がある。
- ▶ 最近になり、**グラフェン**を用いた赤外センサーの開発が進んでいる。特に、グラフェン光ゲートセンサーによって $D^*=1.85 \times 10^{11} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W} (@77\text{K})$ を達成すると共に、撮像素子の試作に成功している。
(M. Shimatani et al., Proc. of SPIE 12107, 121071Z (2022).)

表1 検出器の種類と NEP および特徴.

検出器の種類	NEP (W/Hz ^{1/2})	動作温度, 応答速度
焦電検知器	~10 ⁻⁹	室温, 応答速度遅い
ゴレーセル	~10 ⁻¹⁰	室温, 応答速度遅い
ショットキーバリアダイオード	10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻¹¹	室温~液体ヘリウム温度, 応答速度速い
2次元プラズマ励起FET	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹¹	室温~液体ヘリウム温度, 応答速度速い
半導体ポロメータ	~10 ⁻¹⁴	液体ヘリウム温度以下, 応答速度遅い
半導体HEBポロメータ	~8.5×10 ⁻¹⁶ @4.2K ~2×10 ⁻¹⁷ @2K	液体ヘリウム温度以下, 応答速度速い
超伝導TES	10 ⁻¹⁷ ~10 ⁻¹⁹	液体ヘリウム温度以下, 応答速度遅い
超伝導SISミキサ	~10 ⁻²⁰	液体ヘリウム温度以下, 応答速度速い
超伝導HEBミキサ	~10 ⁻²⁰ @300mK	液体ヘリウム温度以下, 応答速度速い
単一電子デバイス	~10 ⁻²² @<0.1K	液体ヘリウム温度以下, 応答速度遅い

1.5 受光デバイスと無機材料 (4) 撮像管

▶ アイコンoscope

- ▶ 最初の電子走査式撮像管は1927年に米国で考案された。1933年にアイコンoscopeが発明されテレビに実用化された。光電面には**Ag粒子を散布したモザイク膜**が用いられた。モザイク面に光が当たると光電子が放出され、光の当たった部分は正に帯電する。電子ビームをモザイク面上に走査して中和すると、信号電極の空間電荷が解放され、信号出力となる。

▶ イメージオルシコン

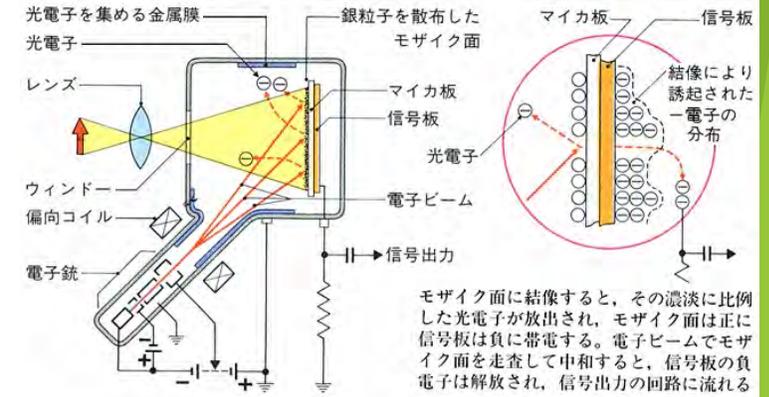
- ▶ 1946年RCAから低速電子ビーム走査方式のイメージオルシコンが発表された。光電面には**Ag-Bi-O-Csメッシュ**が使われた。NHK技研では、1966年複合MgOターゲットに**マルチアルカリ (SbKNaCs)**光電面を組み合わせることで高感度化に成功した。

立谷秀夫：マルチアルカリ光電面を用いたイメージオルシコン；テレビ学誌 20,199 (1966)

▶ 光導電型撮像管

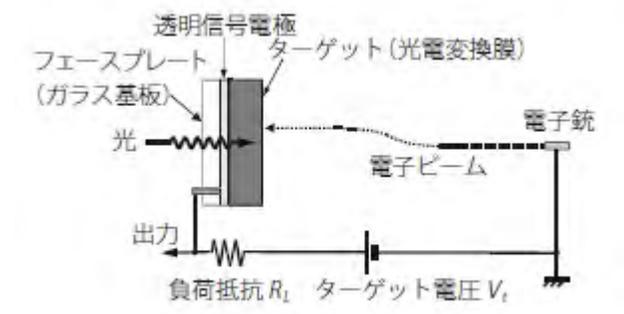
ターゲット材料に光導電体を使用し光導電面に電荷を蓄積する。

- ▶ ビジコン: 光電面に**Sb₂S₃**を使用。
- ▶ プランビジコン: ビジコンの光電面を酸化鉛 (**PbO**) としたもの。
- ▶ サチコン: 光電面はセレン砒素テルル (**SeAsTe**)
- ▶ HARP: 光電面は**a-Se**

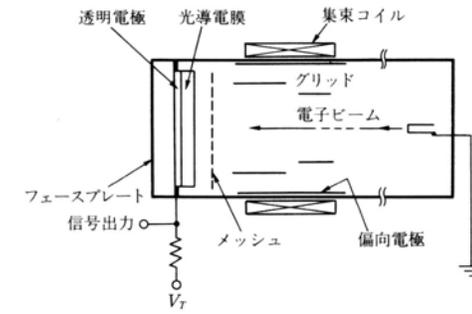


モザイク面に結像すると、その濃淡に比例した光電子が放出され、モザイク面は正に信号板は負に帯電する。電子ビームでモザイク面を走査して中和すると、信号板の負電子は解放され、信号出力の回路に流れる

コトバンクによる



島本洋：撮像素子の技術変遷；電学誌132, 164 (2012)

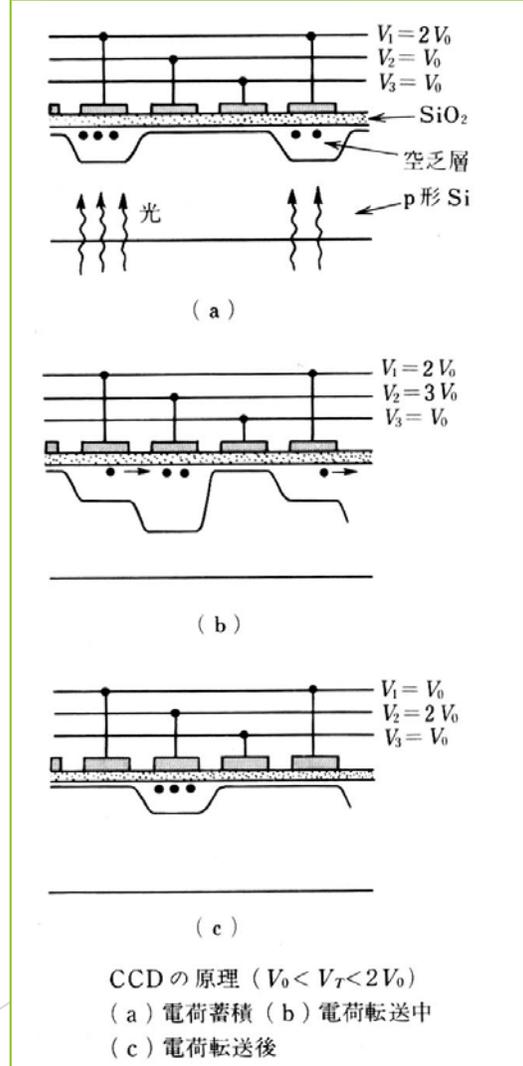


光導電形撮像管の構成

佐藤勝昭・越田信義「応用電子物性工学」5.2.4節 図5.38(コロナ社1989)による

1.6 受光デバイスと無機材料 (5) 固体撮像素子

- ▶ 画像信号を2次元光信号として取り込み、電気信号に変換して後段に伝送する撮像デバイスは画像エレクトロニクスの中で最も重要な要素の一つである。
- ▶ 固体撮像デバイスは、CCD形とCMOS形に大別される。
 - ▶ CCD形はp形Si基板にSiO₂を介して複数のゲート電極を配置し、背面または表面から光を取り込み、空乏層内で発生した電子が、ゲート電極直下のポテンシャル井戸に集められる。蓄積された電荷は、ゲート電圧で隣り合った素子に転送される。次々と電荷の状態が転送され最終段で電気信号として取り出される。FTCCD, ITCCD, FITCCDなどのタイプがある。
 - ▶ CMOS形は2次元に配列された画素(感光素子とCMOSFETから構成)に蓄積された電荷を各画素を順次スイッチして信号として取り出す。



佐藤勝昭編：応用物性 図3.58 p156 (1991)

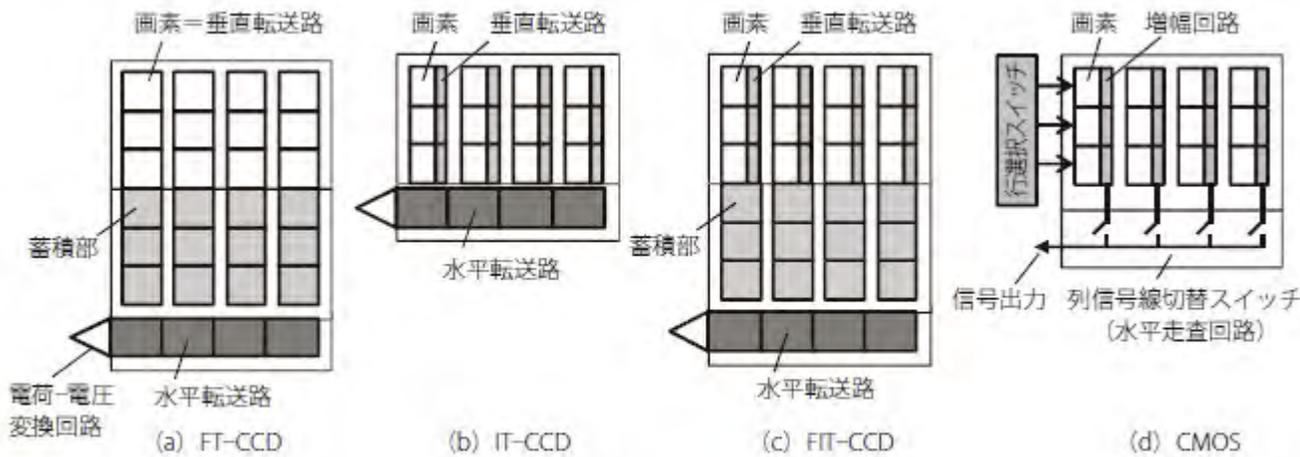


図2 固体撮像素子の構造

島本洋：撮像素子の技術変遷；電学誌132, 165 (2012)

CMOS形撮像素子

- ▶ CMOS イメージセンサ (CMOS Image Sensor, CIS) の基本構造を、図で説明する。Si 基板の上に形成されたフォトダイオード(PD)に光が照射されると、電子・正孔対が励起される。発生した電子・正孔対は、PN 接合で形成した空乏層の電場により、電子は N 型層へ、正孔は P 型層へと分離される。光電変換された電荷はPDに蓄積され、読み出し電極を用いて外部に出力される。
- ▶ PDの周囲には、得られた信号電荷を電圧へ変換する容量 (Floating Diffusion, FD) や、変換後の電圧を外部へ出力するトランジスタ (AMP) , 複数の画素から出力画素を選択するトランジスタ (SEL) , PDや FD の電荷をリセットするトランジスタ (RST) を配置する。PDと周辺素子との組み合わせを、一つの基本単位として画素と呼ぶ。
- ▶ 各画素から得られた電圧信号は、ロジック回路での信号処理を経て、画像として外部へ出力される。

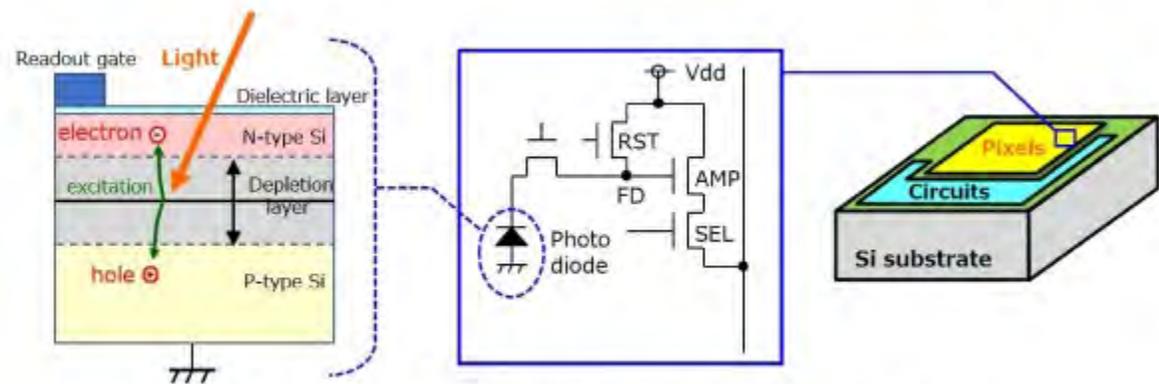


Fig. 1. (color online). A standard structure of CMOS image sensor.

CMOS形撮像素子の高精細化の課題と解決策

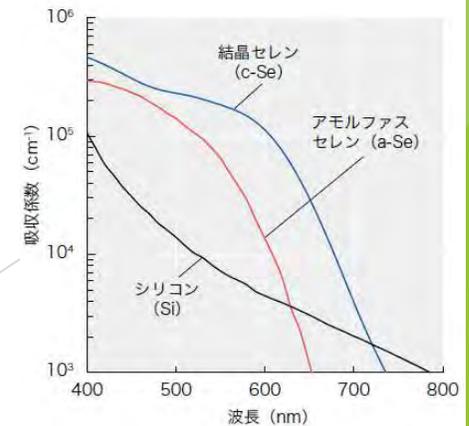
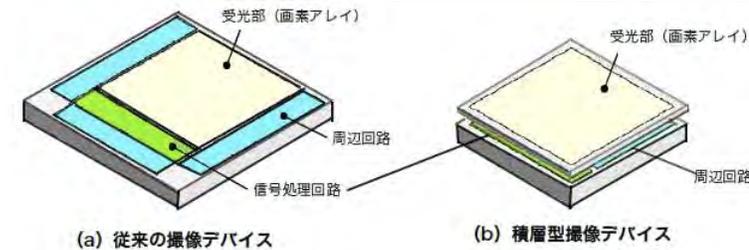
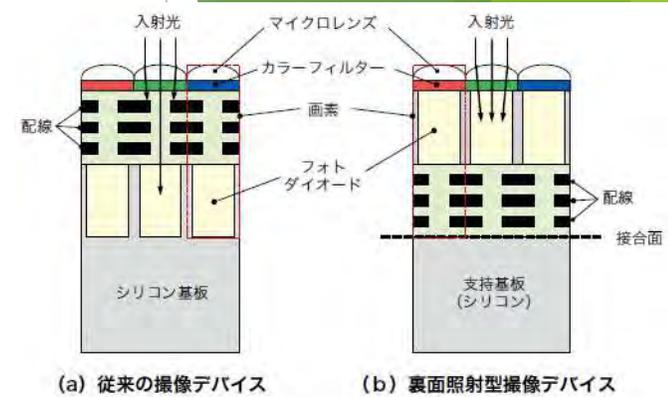
課題

- ▶ 高精細な映像を撮影するためには、画素数を多くする必要があるが、撮像デバイスは光学系の大きさによりデバイスのサイズが制限される。
- ▶ 多画素化を図るためには、画素ピッチを縮小する必要がある。
- ▶ 携帯端末に搭載される撮像素子においては、画素数を保ったまま画素ピッチを縮小してデバイス自体のサイズを小型化することが求められる。
- ▶ 画素ピッチの縮小に伴い、1画素当たりの受光量が減り、感度の低下をもたらす。
- ▶ 画素ピッチを縮小すると、画素内に蓄積できる電荷量が低下し、強い光が入射した際の信号出力飽和により、ダイナミックレンジを拡大することが難しくなる。

NHK技研R&D2019年3月号による

解決策

- ▶ **裏面照射型撮像デバイス**
画素ピッチが小さくなると、フォトダイオードの面積が減るとともに、入射光の一部が配線層に遮られてフォトダイオードに届く光量が減少するため、感度低下をもたらしていた。この問題を解決するために、(b)のように、デバイスの表裏を反転して、裏側から光を入射させる裏面照射型撮像デバイスが開発された。
- ▶ **撮像デバイスの3次元構造化**
裏面照射型撮像デバイスの支持基板はシリコンを材料としているため、支持基板に集積回路を作り込むことが可能である。そこで、受光部と信号処理回路・周辺回路とを分離し、上下に積層するという撮像デバイスの3次元構造化の発想が生まれた。
- ▶ **フォトダイオードの高感度化**
結晶セレンc-Seは、可視光領域における光吸収係数が、一般的に用いられてきたシリコンと比較して1桁以上高いため、光電変換膜の膜厚を0.5 μm 以下まで薄くしても、入射してきた光を十分に吸収することができる。このため、低い印加電圧でも、膜内にはアバランシェ増倍に必要な強い電界を加えることが可能となり、信号読み出し回路の耐圧以下でアバランシェ増倍を実現できる。



Ⅱ. 発光現象の物理・デバイス・材料



2.1 発光現象の分類

名称	励起手段	応用例
フォトルミネセンス	紫外～可視光	蛍光灯、プラズマディスプレイ、LEDランプ
電界エレクトロルミネセンス	電場	無機ELディスプレイ
注入エレクトロルミネセンス	キャリア注入	LED、OLED、LD
カソードルミネセンス	電子線	CRT(ブラウン管)、FED(電界放出ディスプレイ)
ケミカルルミネセンス	化学反応	ケミカルライト



蛍光灯



PDP



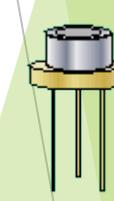
LEDランプ



無機ELD



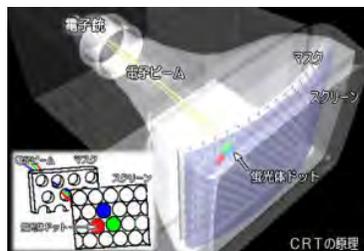
LED



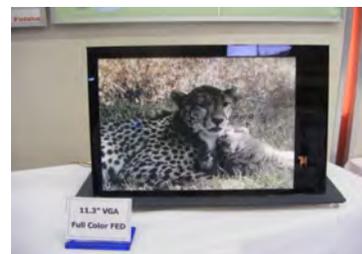
LD



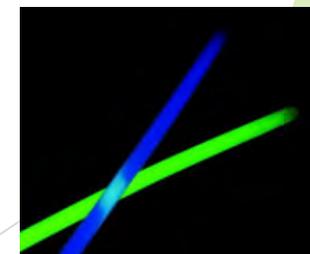
OLED



CRT



FED



ケミカルライト

2.2 発光の物理に基づく発光材料の分類

発光に関するエネルギー準位	発光機構	物質	応用例
原子・イオン固有の電子準位	軌道間の電子遷移	(気体) Ne Xe	ネオンランプ PDPの真空紫外線源
		(金属蒸気) Hg Na	蛍光灯の紫外線源 ナトリウム灯
		(固体中) Sb ³⁺ Mn ²⁺ Eu ²⁺ Eu ³⁺ Nd ³⁺	蛍光灯用蛍光体発光中心 (青緑) 照明・ディスプレイ用蛍光体発光中心 照明・ディスプレイ用蛍光体発光中心 照明・ディスプレイ用蛍光体発光中心 固体レーザー発光中心 (赤外)
原子が化学結合して形成する電子準位	分子軌道間の電子遷移	有機色素 高分子	色素レーザー, OLED
原子の凝集で形成されるエネルギー帯	電子正孔の帯間直接再結合	GaAs, GaAlAs InGaAsP GaN, InGaN	LED(赤外), LED(赤), LD(赤外～赤) 光通信LD (赤外) LED, LD(紫外～青)
	束縛励起子再結合	GaP:N GaP:Zn, O	LED(緑) LED(赤)
	DA対再結合	ZnS:Ag ZnS:Cu, Au, Al	カラーCRT用蛍光体 (青) カラーCRT用蛍光体 (緑)

2.3 半導体発光材料とデバイス

2.3.0 半導体における発光の物理

- ▶ 自由キャリアが関与した発光
- ▶ 励起子が関与した発光
- ▶ 等電子トラップの関与する発光
- ▶ ドナーアクセプター対発光
- ▶ 発光中心内の遷移による発光

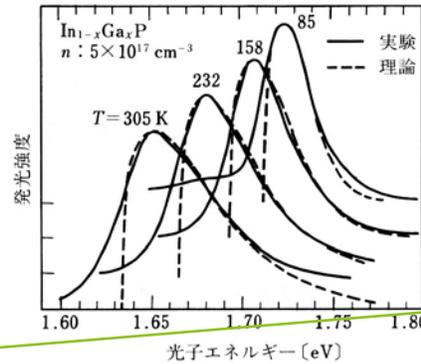


図 3・21 自由電子と自由正孔の直接再結合による発光スペクトル。温度の上昇とともに高エネルギー側の指数関数的なすそが顕著になる。

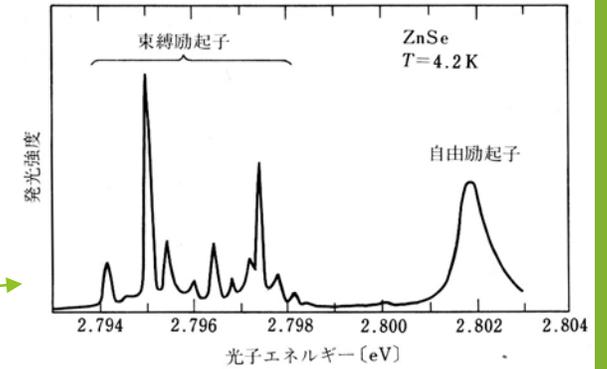


図 3・22 ZnSe 結晶の励起子発光

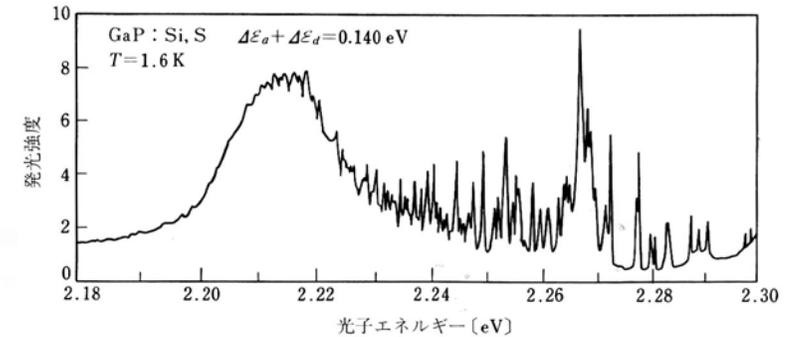


図 3・24 GaP 結晶中の Si アクセプタと S ドナーが関与した D-A ペア発光

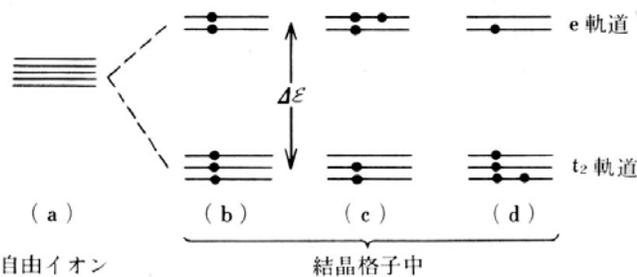


図 3・25 d 電子のエネルギー準位。(a) 自由イオン。(b), (c), (d) は結晶格子中に置かれたイオン。同じ軌道に逆向きスピンの電子が 2 個入ると、クーロン反発力のためにエネルギーが高くなる。Δε があまり大きくないときには、(b) の電子配置が基底状態、(c), (d) などが励起状態である。

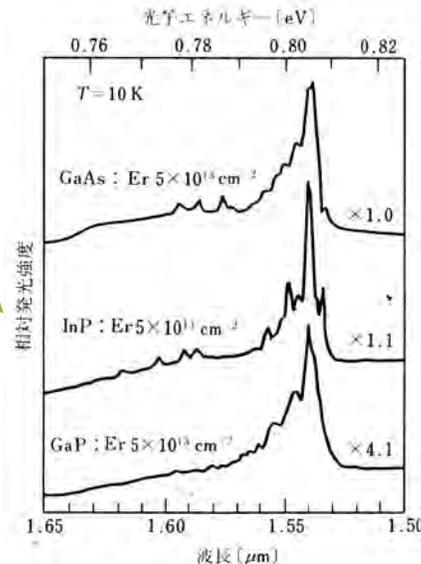


図 3・26 Er イオンを打ち込んだいろいろな半導体の発光スペクトル

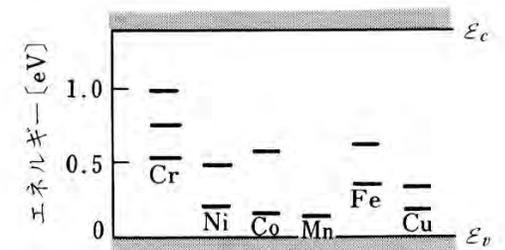
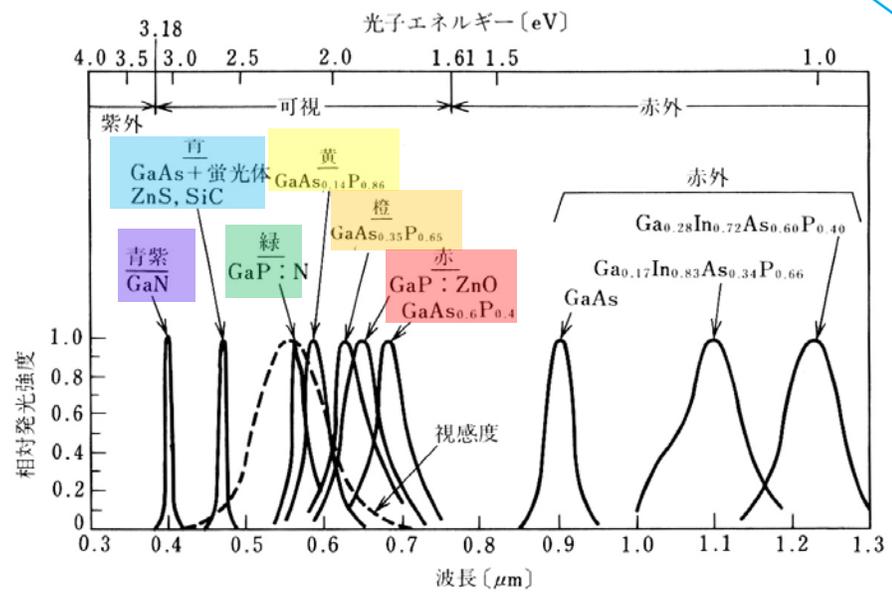
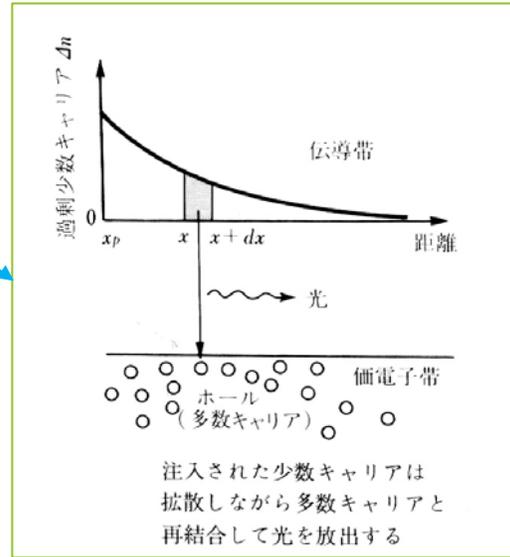
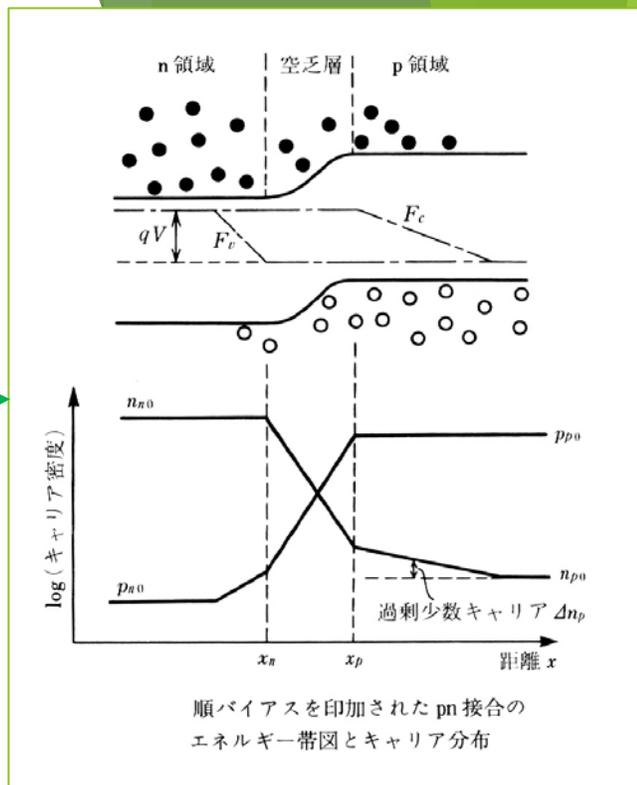


図 3・27 GaAs の禁制帯中に現れる遷移金属の準位

2.3.1 発光ダイオード(LED)

(a) LEDの仕組み

- ◆ pn接合に順バイアス V を加えると、障壁の高さが qV だけ減少し、n領域の電子がp領域に、p領域の正孔がn領域に拡散し、**少数キャリアの注入**が起きる。
- ◆ 注入された**過剰少数キャリア**は、拡散しながら多数キャリアと**再結合**する時に発光する。
- ◆ LEDから放射される光子エネルギーの上限はバンドギャップであるから、可視光の発光を得るには、 1.8eV 以上の E_g をもつ半導体材料が必要である。



佐藤勝昭編：応用物性 3.5節 図3.37,3.38,3.41 p140 (1991)

(b) 青色発光ダイオードの課題

- ▶ 青色を出すためには、バンドギャップが2.6eV以上のワイドギャップ半導体が必要。
- ▶ ワイドギャップ半導体は、誘電率が小さいので、ドナーやアクセプターの準位が深く（バンド端から離れている）ので、活性化しにくい。
- ▶ ワイドギャップ半導体は結合が強いので融点が高く結晶を作りにくい。
- ▶ 格子整合する基板が入手できないので、格子不整合比の大きなサファイヤなどを使わなければならない。
- ▶ P型ドーピングをすると、結晶欠陥ができてキャリアを相殺してしまう自己補償効果が起きるとされていた。

(b) 青色LED実現のブレークスルー (1)

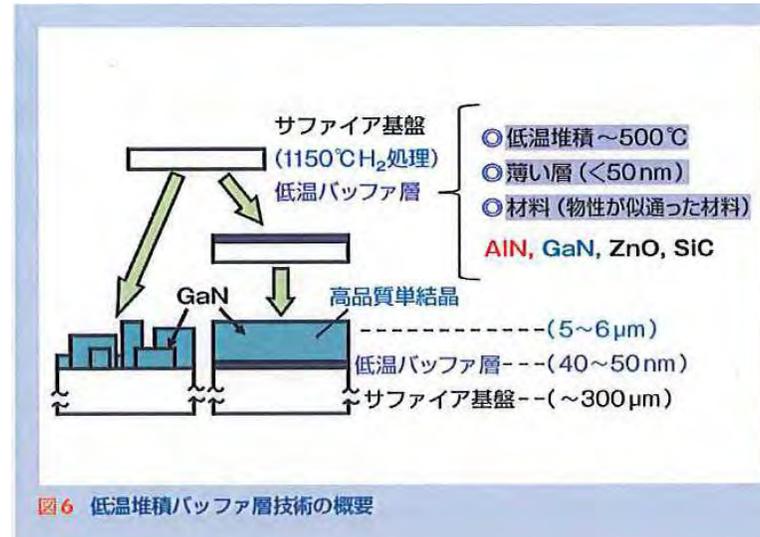
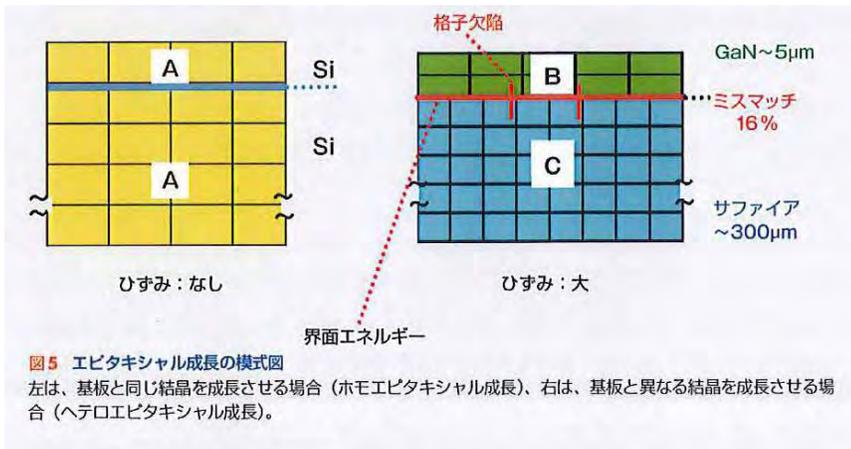
- ▶ 当時GaN単結晶基板は存在せず、16%もの**格子不整合**のあるサファイア単結晶基板が用いられたため界面の転位密度が高く結晶性の悪い結晶しか得られなかった。
- ▶ 1985年赤崎勇博士は、天野浩博士の協力を得て、**低温成長AINバッファ層を挿入**することによって格子不整合による界面エネルギーを緩和できることを見出し、鏡面の高品質GaNの結晶成長に成功した。このことが後の伝導度制御、pn接合LEDにもつながった。



赤崎勇博士

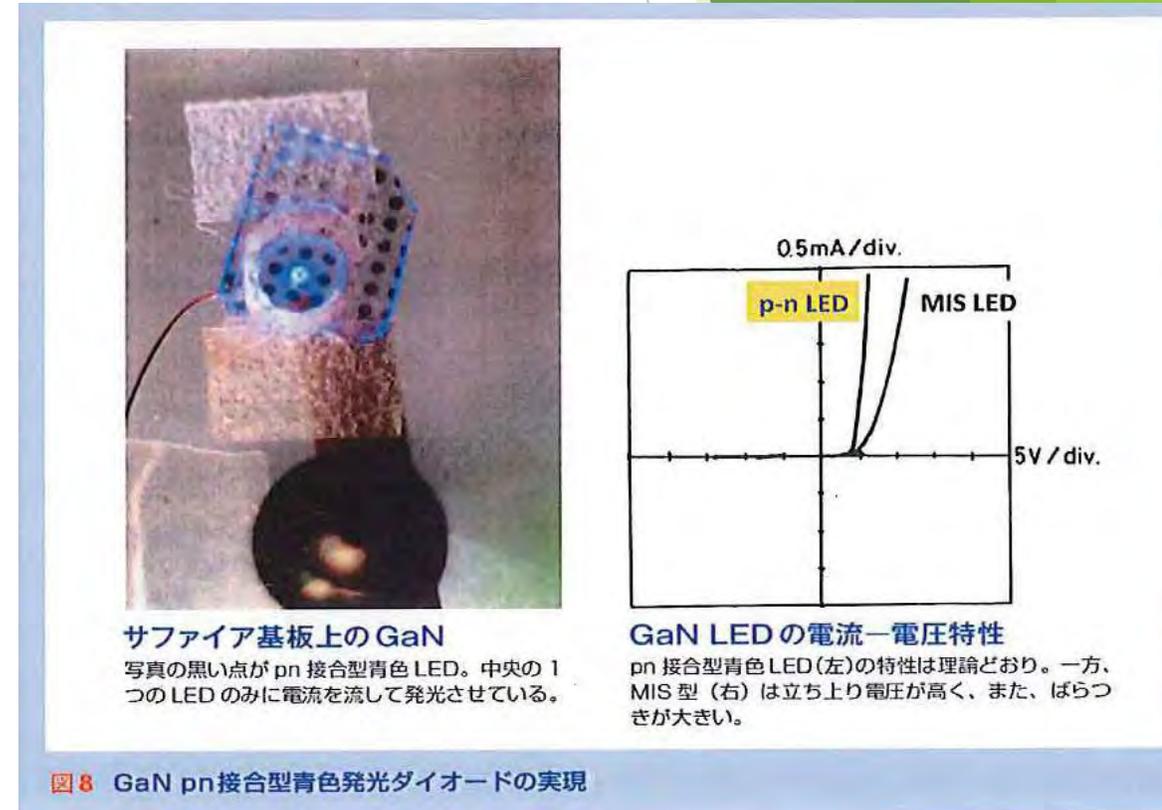


天野浩博士



(c) 青色LED実現のブレークスルー (2)

- 赤崎博士らは「GaNでは自己補償効果を議論するにはまだ早い。まず残留ドナーが $10^{10} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下の**高品質結晶を実現**してから論ずべきである」と考え、低温成長バッファ層技術で得られた残留ドナー濃度の低い結晶においてZn添加を試みた。
- 1987年、天野博士がZn添加GaN単結晶を電子顕微鏡観察している際に、**青紫色の発光増大**を観測した。
- 1989年になりMgドーピングしたGaNに電子線照射することで青紫色フォトルミネッセンスの増大と**p型伝導性**がもたらされることを確認、世界ではじめてGaNのp型結晶の作製に成功、**pn接合型GaN青色LEDのプロトタイプ**を実現した。



図は、科博の雑誌Milsil No.1 2014による

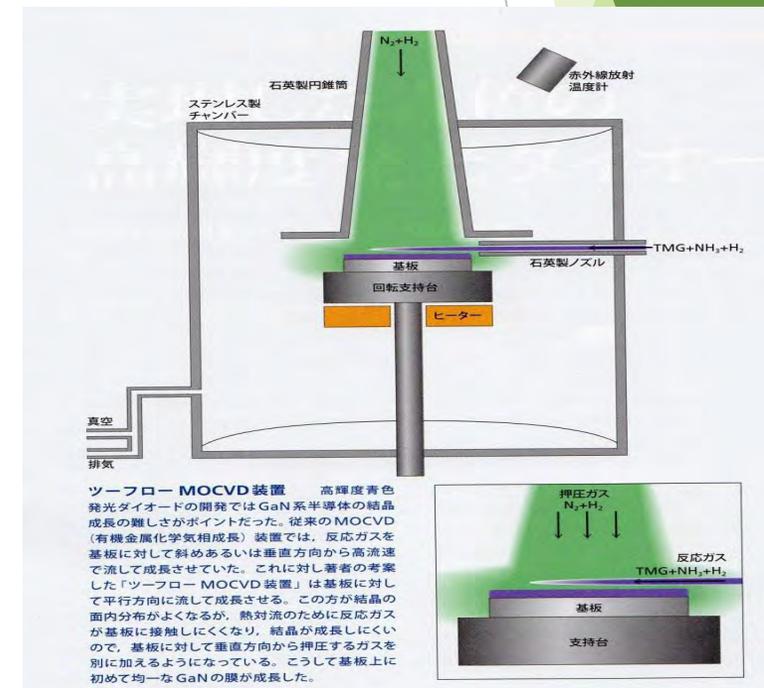
(d) 青色LED実現のブレークスルー (3)

- ▶ 1989年中村博士は独自に2フロー型MOVPE装置を開発、低温成長GaNバッファ層を用いGaNの高品質結晶成長法を確立した。
- ▶ 中村博士が得たGaN結晶の発光特性は赤崎博士のGaNより圧倒的に優れていた。
- ▶ また1991年電子照射によらず熱処理のみでもp型結晶の作製は可能であることを示した。
- ▶ 1992年には、InGaN混晶の作製に成功、1993年日亜化学は高輝度青色LEDの販売を開始した。

中村修二：GaN系 発光素子の現状 と将来；応用物理 65 [7] 676 (1996)



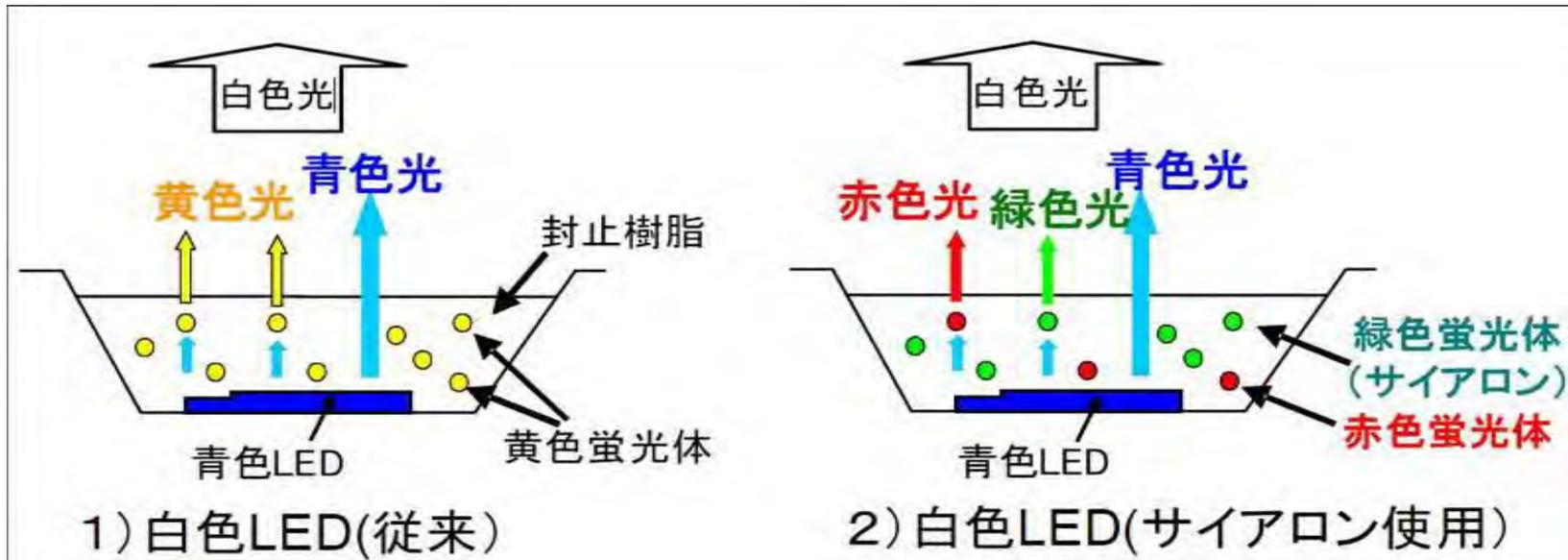
中村修二博士



図は日経サイエンス2014年12号p22より

(e) 白色LED

- ▶ 市販の白色LEDは、以前は、LEDの青色と、それによって励起された蛍光体の黄色、または、蛍光体の赤・緑の発光色を加色混合して白を出している。
- ▶ 将来は、RGB3色のLEDによる白色が主流になるだろう。



(f) 新しい蛍光体

- ▶ 既存白色LED用蛍光体：既存の白色LED用蛍光体既存の白色LED用蛍光体の代表的なものとして、 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ および $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ が挙げられる。両方の蛍光体とも、青色光の励起のもとで効率の高い発光を示すことで知られているが、両化合物とも熱特性に問題があり、高電力を印加する照明用LEDでは、熱特性の良好な新しい高効率蛍光体の開発が求められている。
- ▶ 窒化物・酸窒化物：窒化物イオンを導入したことに伴う共有結合性の増加により結晶場が強くなることによって、蛍光体の励起波長および発光波長が長波長にシフトし、青色LEDや近紫外LEDで励起できるようになる。
- ▶ 窒化物蛍光体としては、電球色を実現するために青色励起で赤色発光する $(Ba,Sr,Ca)_2Si_3N_8:Eu^{2+}$ が幅広く使用されている。
- ▶ $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ (通称カズン)は、青色の励起のもとでより効率的な赤色光を発する。
- ▶ サイアロン蛍光体：サイアロンはSi-Al-O-Nを基本元素とした酸窒化物系セラミックスであり、数種類の結晶構造が存在する。B型サイアロン($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$))、および、副次元素Mを添加したα型サイアロン($M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ (Mは価数vの侵入型金属原子、 $x=m/v=0.3\sim 1.4$))が主に利用されており、共に組成により性能が大きく変化する。

(g) LED照明の利点と課題

▶ 利点

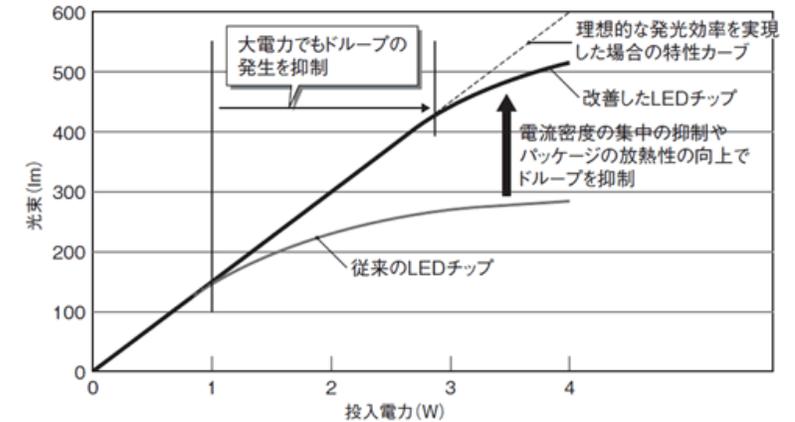
- ▶ (1) **低消費電力**：発光効率の向上
- ▶ (2) **長寿命**（40,000時間以上）
- ▶ (3) 光源としてコンパクト・軽量で省資源
- ▶ (4) 点滅を行っても寿命に影響が無く、調光・点滅が自在
- ▶ (5) 赤外線・紫外線をほとんど含まない
- ▶ (6) 低温でも発光効率が低下しない
- ▶ (7) **環境に有害な物質(水銀等)を含まない**

▶ 課題

- (1) 器具光束と照明器具総合効率の更なる向上
- (2) 大電力投入時LED発光効率低下現象 (**LEDドループ現象**)の改善
- (3) 更なる長寿命化
- (4) 色温度並びに演色性の改善と器具効率向上の両立
- (5) 色のばらつきの是正
- (6) ノイズ、ちらつき対策
- (7) **低価格化**

LED ドロップ現象とは？

(大電力投入時LED発光効率低下現象)

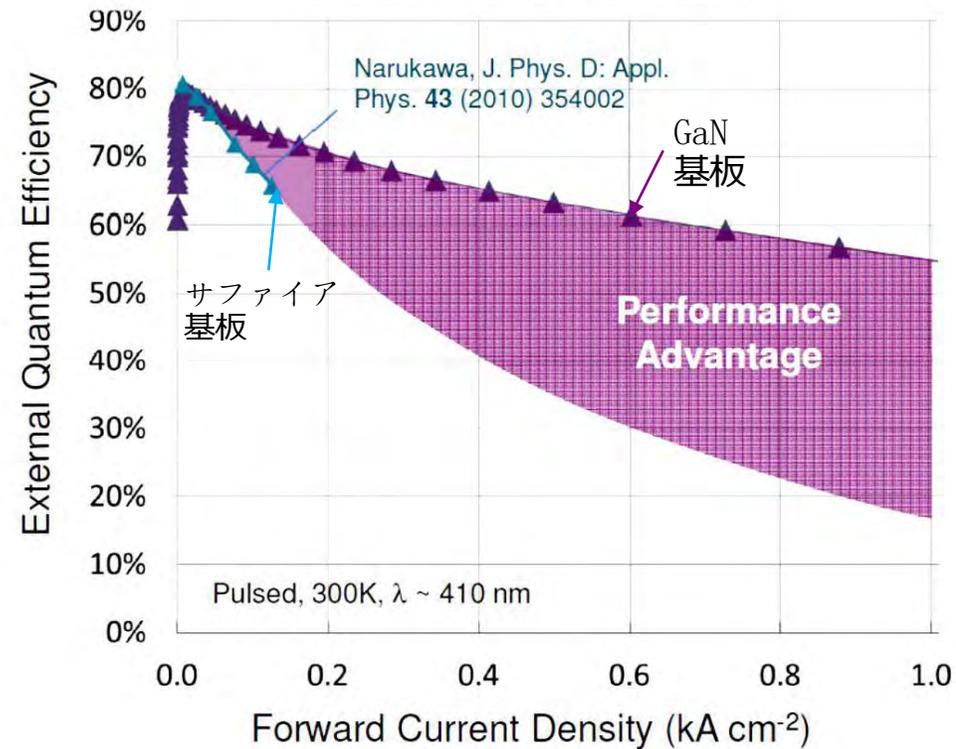
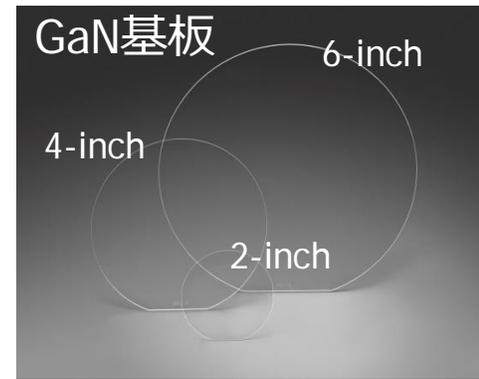


- ▶ LEDチップに大電力を投入すると発光効率が低下する現象が起きます。これを**ドロップ現象**といいます。
- ▶ LED各社は、単位光束当たりのコスト削減に寄与する技術としてドロップ現象の抑制に注力しています。
- ▶ この現象を抑制できれば、同じチップを使いながら、大電力を投入して光束を増やすことができます。これにより、一定の光束を得るためのチップ数を減らし、単位光束当たりコストを削減することができます。

- ▶ 大電力を投入すると、チップからの光の発生量が増えるとともに発熱も増え、**この発熱がチップの内部量子効率を悪化させて、ドロップ現象を引き起こす**のではないかとされています。
- ▶ 現象の抑制には、放熱性の高いパッケージ構造を採用して、大電力を投入してもチップの温度が上昇しないよう工夫をしています。
- ▶ LEDチップ内を流れる電流密度が大きくなると、ドロップ現象が起きやすくなるという指摘もあります。

LED ドロップ現象の改善

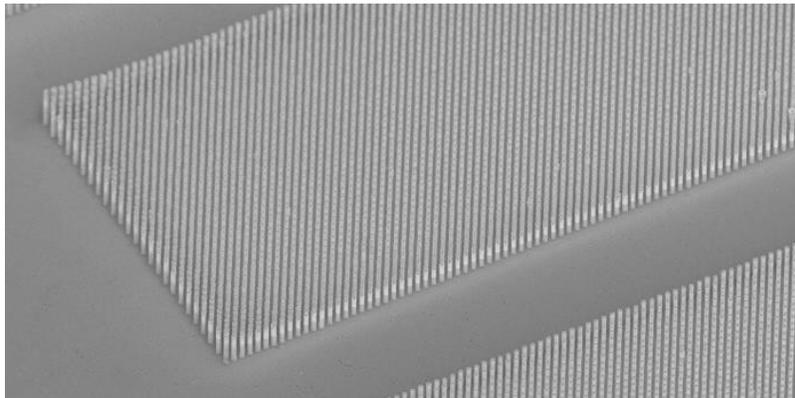
- ▶ サファイヤ基板ではなく、GaN 基板上に窒化物LEDを成長することによって、**ホモエピタキシー**によって転位が減少し、転位を防ぐための複雑な構造が必要なくなります。
- ▶ 転位の減少は、Droop現象の改善につながります。
- ▶ また、基板除去のプロセスがないため、コスト低下につながります。
- ▶ 60% 駆動の場合の**コスト**→
LED on sapphire 4個
= LED on GaN 1個



Keynote Address of M. Krames ICNS-10

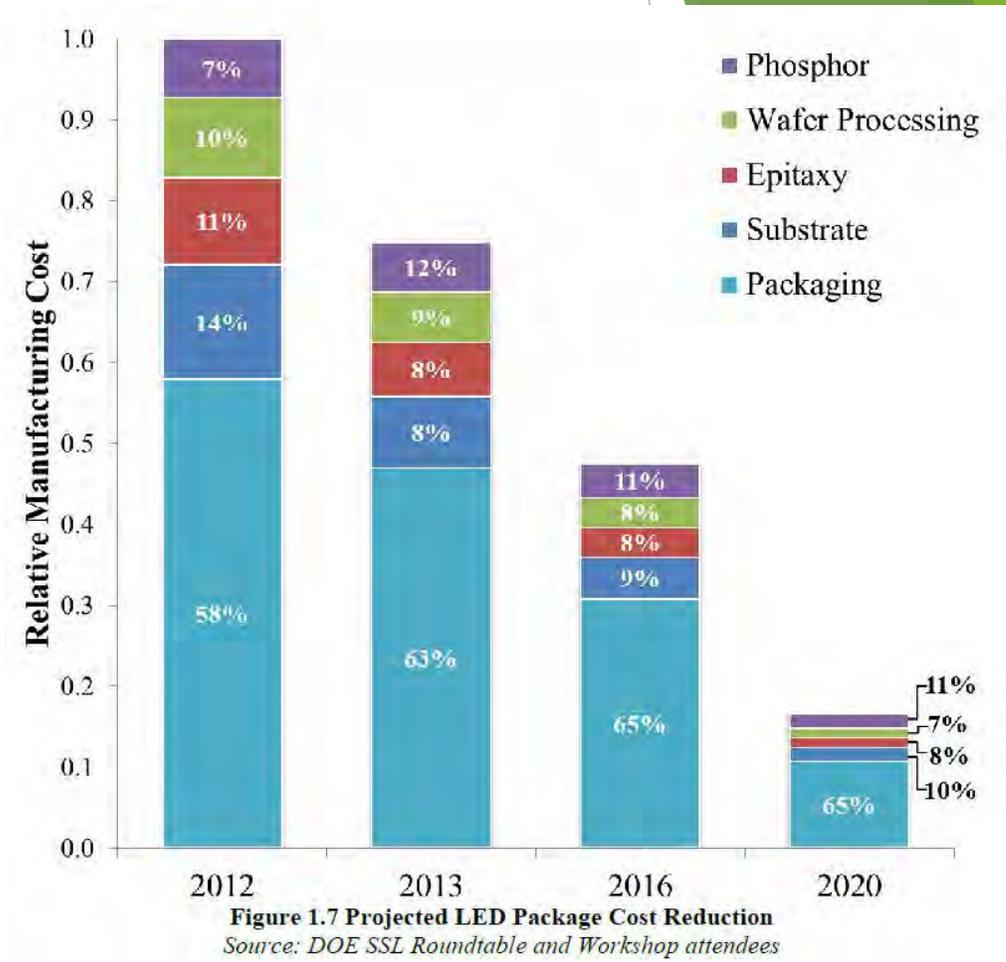
LEDの低コスト化

- ▶ 低コスト化のための三次元構造：
ナノワイヤLED (>8 inch Si基板上
CMOS compatible)



天野：LED産業の今後の可能性

<http://fpcj.jp/wp/wp-content/uploads/2015/01/47f5a91d00a662832d0403561debf90.pdf>



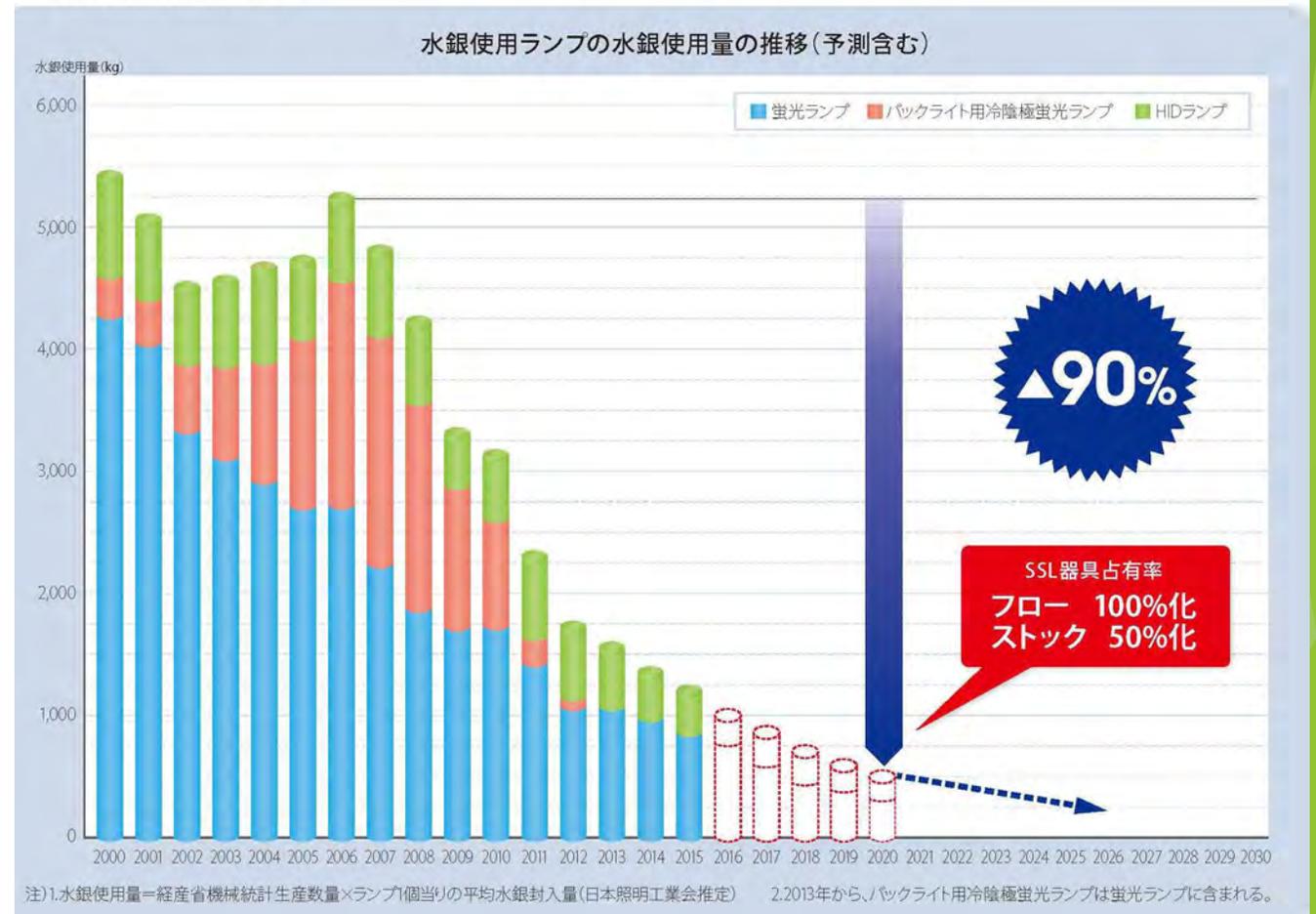
US Department of Energy
Solid state lighting Research and Development: Manufacturing
Roadmap September 2013

水銀使用の削減

「水銀に関する水俣条約」について

- ▶ 「水銀の人為的な排出を削減し、環境汚染をはじめとする地球規模の水銀汚染の防止を目指すもの。」という意向である「水銀に関する水俣条約」が合意されました。
- ▶ これにより水銀を使用している「高圧水銀ランプ」の製造・輸出入が2020年より禁止される予定です。
- ▶ 蛍光灯に関しても水銀封入量が規制(5~10mg)される予定です。

■水銀使用量削減



日本照明工業会：照明成長戦略2020による

・ 照明以外の産業用LED応用

▶ LEDは照明、LEDバックライト以外にも多くの用途が期待されます。

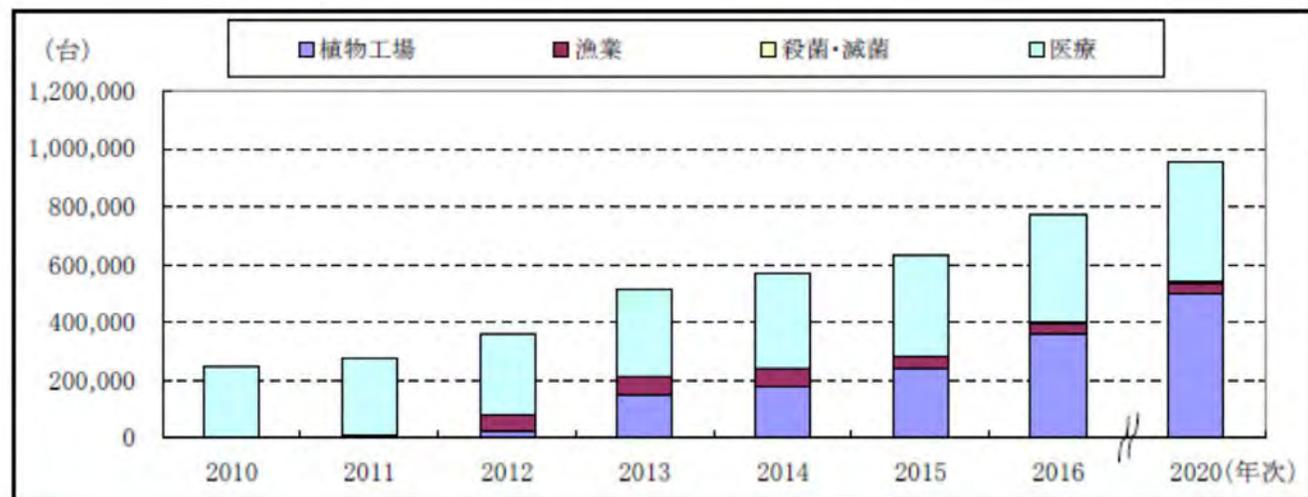
▶ 農業/植物工場

- ▶ 食物工場用光源
- ▶ 光遺伝学への応用
- ▶ 光遺伝学への応用

▶ 漁業

▶ 殺菌・滅菌

▶ 医療



摘要	年次	実績			見込	予測		長期予測	
		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2020
植物工場		2,100	7,100	22,350	151,000	181,700	242,500	361,000	504,000
	前年比(%)	-	338.1	314.8	675.6	120.3	133.5	148.9	-
漁業		2,000	2,000	60,000	60,000	60,000	40,000	36,000	30,000
	前年比(%)	-	100.0	3,000.0	100.0	100.0	66.7	90.0	-
殺菌・滅菌		-	-	-	△	100	700	2,100	10,700
	前年比(%)	-	-	-	-	-	700.0	300.0	-
医療		242,000	268,800	281,300	305,600	329,200	351,300	371,500	410,900
	前年比(%)	-	111.1	104.7	108.6	107.7	106.7	105.8	-
出荷数量合計		246,100	277,900	363,650	516,600	571,000	634,500	770,600	955,600
	前年比(%)	-	112.9	130.9	142.1	110.5	111.1	121.4	124.0

△:僅少

【富士カメラ総研推定】

・ 深紫外LEDの開発

- ▶ UV-A ($\lambda > 315\text{nm}$)
 - ▶ 光触媒と併用による空気清浄
 - ▶ 紫外線印刷
- ▶ UV-B ($280\text{nm} < \lambda < 315\text{nm}$)
 - ▶ 皮膚病治療
 - ▶ DNA解析
- ▶ UV-C ($\lambda < 280\text{nm}$)
 - ▶ 殺菌/滅菌
 - ▶ 水質汚染センサー



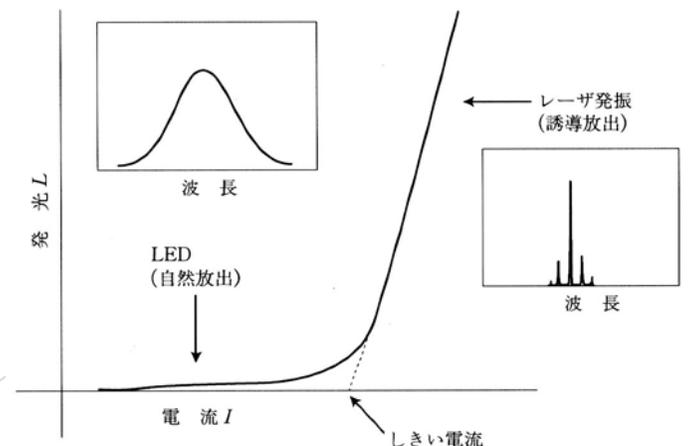
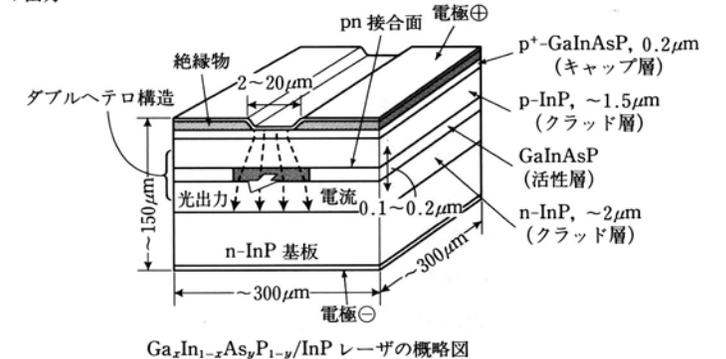
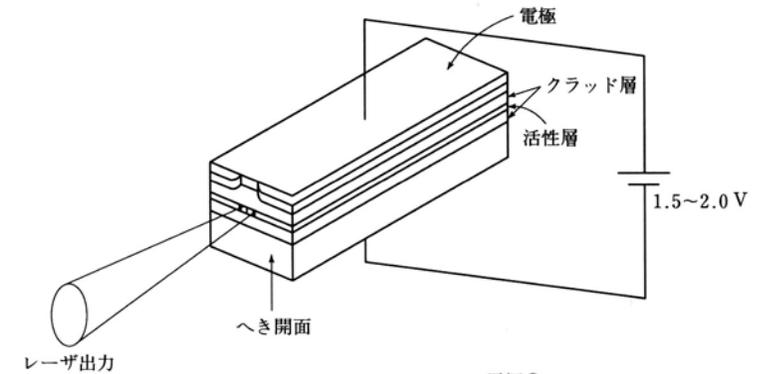
- ▶ 水俣条約による水銀規制
 - ▶ 2020年までに水銀含有製品の製造・輸出・輸入を禁止
 - ▶ 電池・スイッチ・リレー・蛍光灯・水銀灯
 - ▶ 深紫外LEDの需要増

日機装のHP

<http://www.nikkiso.co.jp/products/technology/data/technology/technology01.pdf>

2.3.2 半導体レーザダイオード(LD)

- ▶ LDは1962年に米国GEのHallによって開発。**GaAsホモpn接合**、低温、パルス動作
- ▶ 1972年、Bell研の林らによって、**ダブルヘテロ(DH)構造**を用い室温連続動作に成功
- ▶ 右上図はダブルヘテロ構造LDで、活性層（電子正孔対再結合層）に**GaInAsP**、クラッド層（光閉じ込め層）に**InP**を用いている。
- ▶ pn接合に順バイアスを印加して電流を流すと、閾値以下でLED動作、自然放出光・スペクトル幅はブロード、閾値を超えると、光出力は右下図のように急に立ち上がり、発光は誘導放出光となり、シャープなスペクトルとなる。
- ▶ レーザ動作下では、活性層にキャリアの縮退が起き、端面反射によるレーザ共振器となっている。



LDの材料、LDの用途

LDの材料

LD材料	基板	色	波長域 nm	用途
InGaN	GaN	UV～緑	380-540	BD
AlGaInP	GaAs	赤	620-700	DVD,MO,bar-code
InGaAsP	GaAs	赤～NIR	650-750	CD,MD
AlGaAs	GaAs	NIR	760-860	短距離光通信
InGaAsP	InP	IR	1300-1550	長距離光通信

通信用LDについては後述

LDの用途

用途		
光ストレージ	読み出し	CD,DVD,BD,MO
	書き込み	DVDRW, CDRW, MO, BDRW
加工	材料の切断,アブレーション	
医療	レーザ治療、レーザ診断	
感光	複写機・レーザプリンタ	
通信	光ファイバ通信・シリコンフォトニクス	
照明	レーザ顕微鏡、プロジェクタ	
測定	距離計測、気象計測	
感知	LIDAR	
量子	光量子コンピュータ	

2.4 ディスプレイと無機材料

- ▶ カラーCRT：カソードルミネッセンス材料
ZnS系DA対発光、 Eu^{3+f-f} 遷移発光
- ▶ 液晶ディスプレイ：液晶は有機材料
T F T (薄膜トランジスタで各画素のRGBを個別に 選択制御)
材料：a-Si→多結晶Si
- ▶ プラズマディスプレイ (PDP)
Xe147nm共鳴線励起 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{YGdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$
- ▶ 電界放出ディスプレイ (FED)
エミッタ：スピント型(Mo,W)、表面伝導型(PdO)、ダイヤモンド、CNT
蛍光体：赤： $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, 緑： $\text{Zn}(\text{Ga,Al})_2\text{O}_4:\text{Mn}$, 青： $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ など
- ▶ ELディスプレイ
無機EL：絶縁層/発光層/絶縁層/透明電極

2.4.1 カラーCRT用蛍光体

- ▶ 赤： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ($\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ のf-f遷移 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ による発光)
- ▶ 緑： $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ (Cuアクセプタ・Alドナー対発光)
- ▶ 青： $\text{ZnS}:\text{Ag}$ (S空孔・Agアクセプタ対発光)

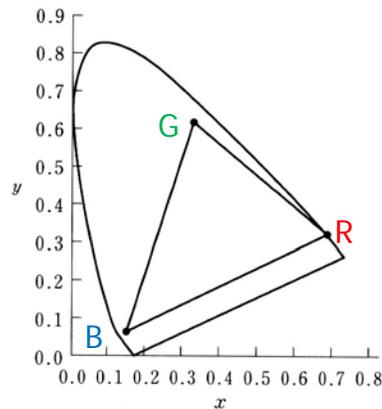
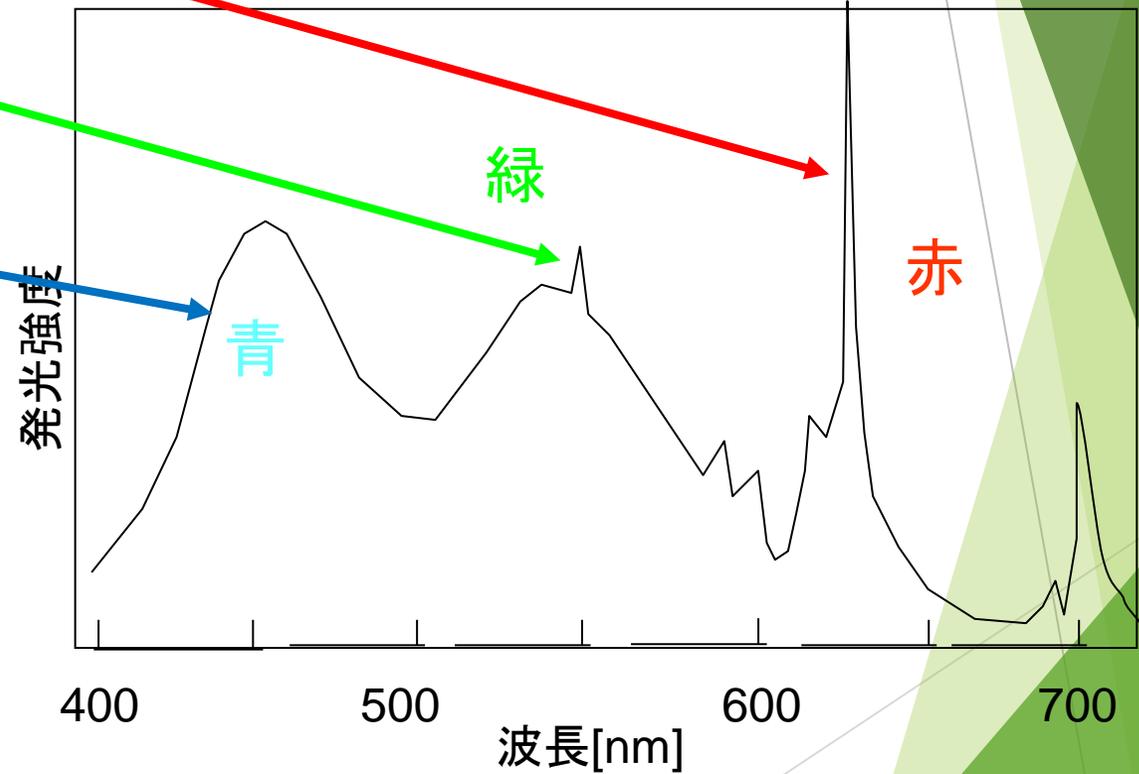


図4.5 CIE色度座標図

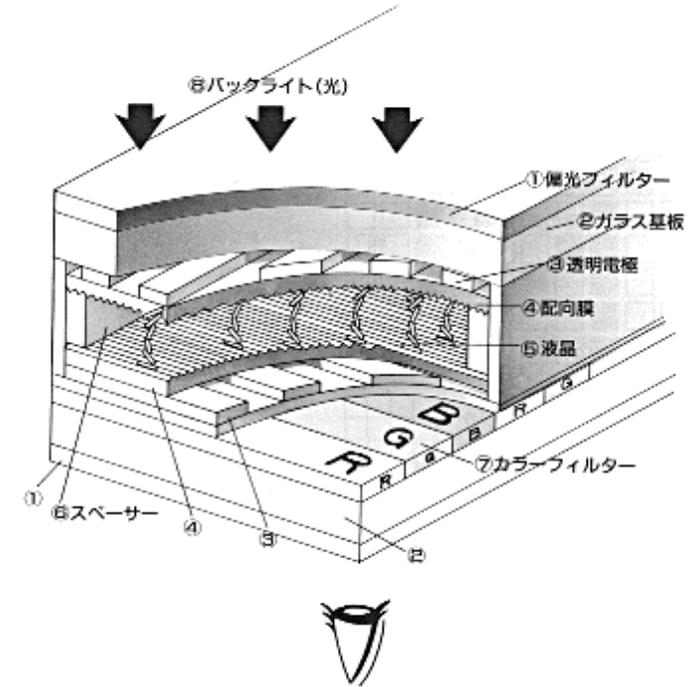
図中のR, G, Bはカラー陰極線管用蛍光体の色度座標値を示す。



小林洋志「発光の物理」(朝倉書店)より

2.4.2 液晶ディスプレイと材料

- ▶ 液晶を光スイッチとして使用
- ▶ 直交偏光板ではさんだ液晶内での偏光の伝搬
- ▶ 電界印加により液晶分子の配向を制御
- ▶ TFT (薄膜トランジスタで各画素のRGBを個別に選択制御)
アモルファスSiから多結晶Siへ
- ▶ バックライト 以前は蛍光管を使ったが、現在は白色LEDを使っている
エッジライト方式：ディスプレイの端にLEDがあり、LEDが出す「点状の光」を、導光板、拡散フィルム、反射フィルムを使って「面状の光」に換える。
(スマートフォン、ノートパソコン、デスクトップパソコンのモニターに使用)
直下型方式：LEDを液晶の下に並べてその上に拡散板を置いて面光源を作ってから、液晶に光を送る方式。(液晶テレビ)



- 1-偏光フィルター：偏光を選択する。
- 2-ガラス基板：電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。
- 3-透明電極：液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。
- 4-配向膜：液晶の分子を一定方向に並べるための膜。
- 5-液晶：ネマティック液晶
- 6-スペーサー：液晶をはさむ2枚のガラス基板間のスペースを均一に確保。
- 7-カラーフィルター：白色光からR,G,Bを選択。

2.4.3 プラズマディスプレイ(PDP)

- ▶ PDPは、放電で発生した真空紫外線で、赤・緑・青の3色の蛍光体を発光させるマトリックス型表示装置。
- ▶ 放電ガスにはNeとXeの混合ガスを用い、147nmの真空紫外線はXe原子から発生する。
- ▶ テレビ用ディスプレイには、AC駆動が使われる。維持放電電極対と、アドレス電極は互いに直交したマトリックスを形成し、交差点が表示セルとなる。両電極間の印加電圧制御によるアドレス放電の有無で明/暗の表示選択を行う。維持電極対への電圧印加により明セルのみに維持放電が発生する。
- ▶ 表示放電で発生する真空紫外線でRGBの蛍光体を可視発光させ、画像表示を行う。
- ▶ Xe147nm共鳴線励起蛍光体として **青**は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、**緑**は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、**赤**は $\text{YGdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ が使われる。

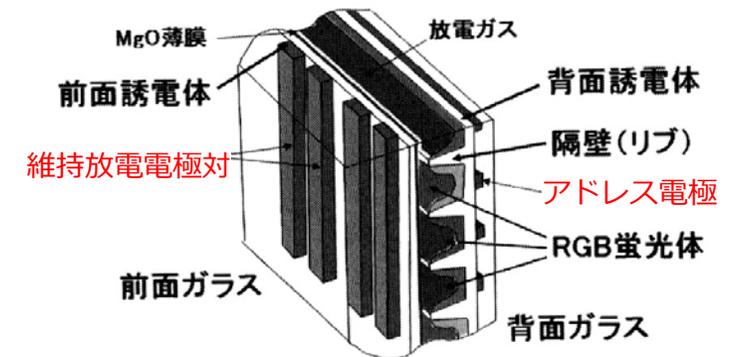


図 9.4.2 AC型PDPの基本的な構造。

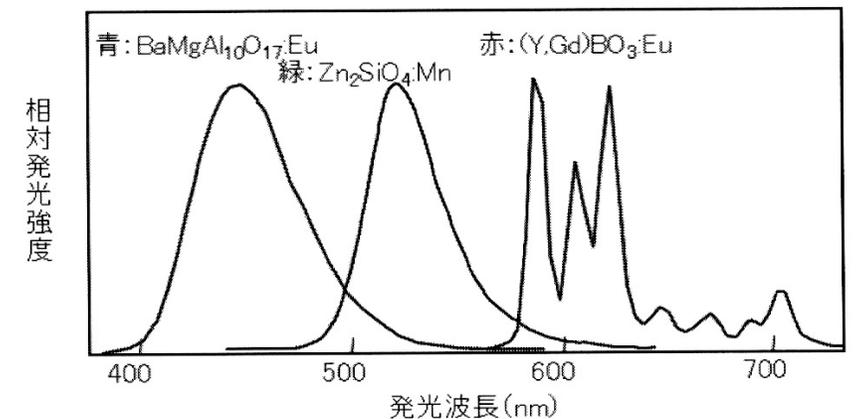


図 9.4.6 代表的な PDP 用蛍光体の発光スペクトル。

2.4.4 電界放出ディスプレイ (FED)

- ▶ FEDとは、電界電子放出(Field Emission)を用いて電子線励起発光を行わせるディスプレイである。
- ▶ 先端がナノレベルのエッジや針を持つエミッタを多数形成したカソード基板と、蛍光体を形成したアノード基板とを真空気密容器中に対向させて、電子線発光させる。
- ▶ 双葉電子の提案するスピント型FEDは、Moをエミッタとするスピント型エミッタを持ち、優れた電子引き出し効率をもつ。14.4型FEDはアノード電圧3kV, パネル輝度500cd/m², 消費電力20Wを達成している。
- ▶ キヤノンが開発しているSED-FEDは、カーボン/PdO膜の表面伝導電子(SED)からの放出電子を利用する。38型FEDのアノード電圧は10kV, パネル輝度430cd/m², 消費電力100Wを達成している。
- ▶ このほか、三重大/伊勢電子からCNTをエミッタとするFEDが発表されている。
- ▶ 蛍光体としては、青 : Y₂SiO₅:Ce、緑 : Zn(Ga,Al)₂O₄:Mn、赤 : SrTiO₃:Prなどが使われている。図のCIE色度図参照

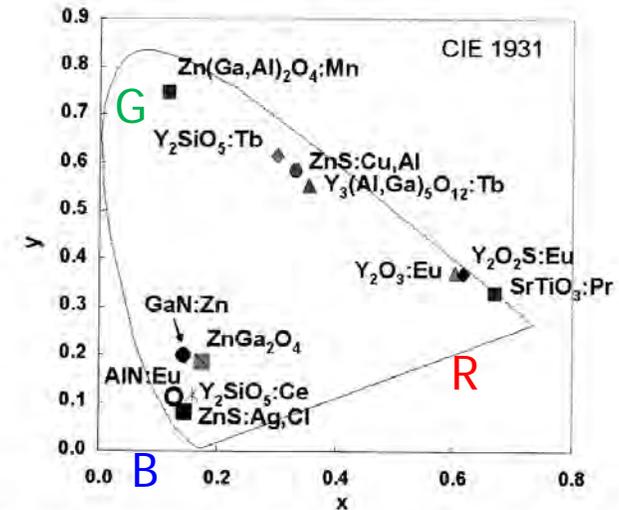
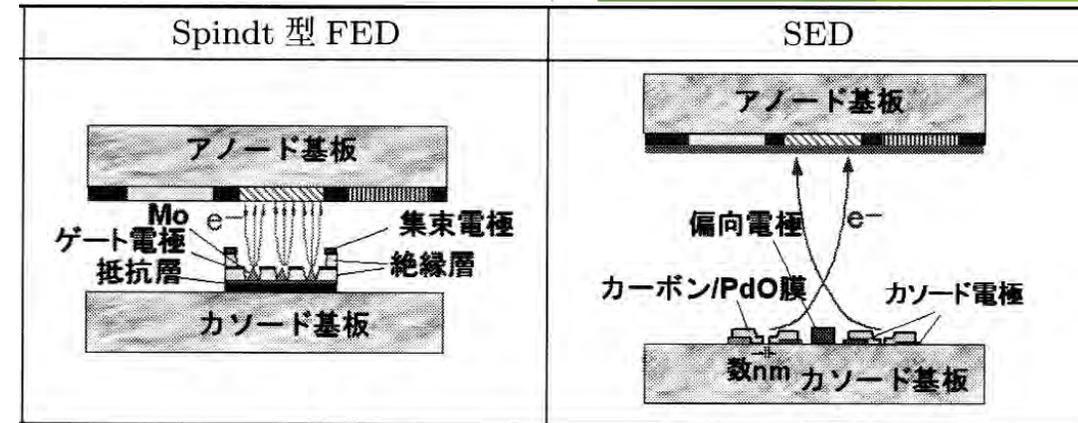


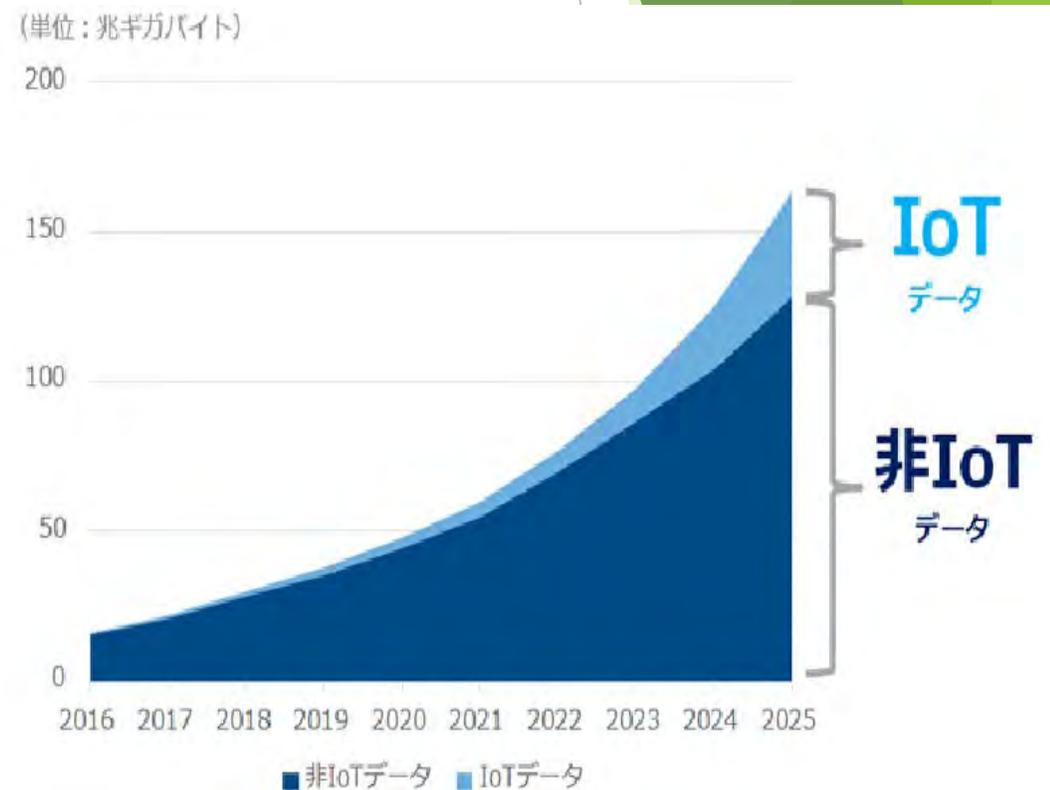
図 9.5.3 FED 用として研究されている蛍光体の CIE 色度図。

2.5 情報通信と光テクノロジー

2.5.0 情報と光

- ▶ 2025年に世界のデジタルデータは163ZBに達すると言われている。
- ▶ 情報通信は光ファイバーを使った多重通信によって高速・大容量になった。
- ▶ 情報の記録はHDDが主流だが記録密度の限界が来ている。これを打破するために光アシスト記録が検討されている。
- ▶ 長期保存メモリとしてはBDなど光ディスクが使われている。
- ▶ ホログラフィックメモリも検討されている。

情報爆発（2025年には160ZBに）



2.5.1 光通信要素技術

- ▶ 光源：半導体レーザー(LD=laser diode)
 - ▶ pn接合, DH構造, DFB構造, 高速化
- ▶ 線路：光ファイバー
 - ▶ 全反射, レーリー散乱, 分子振動
- ▶ 光検出器：フォトダイオード(PD)
 - ▶ アバランシェ型(APD)
- ▶ 中継器：ファイバーアンプ(EDFA)
- ▶ 光制御器：アイソレータ、アッテネータ、サーキュレータ

要素技術(1)

半導体レーザー LD (laser diode)

- ▶ LED構造において、劈開面を用いたキャビティ構造を用いるとともに、ダブルヘテロ構造により、光とキャリアを活性層に閉じ込め、反転分布を作る。
- ▶ DFB構造(distributed feedback)をとることで特定の波長のみを選択している。



半導体レーザーの材料

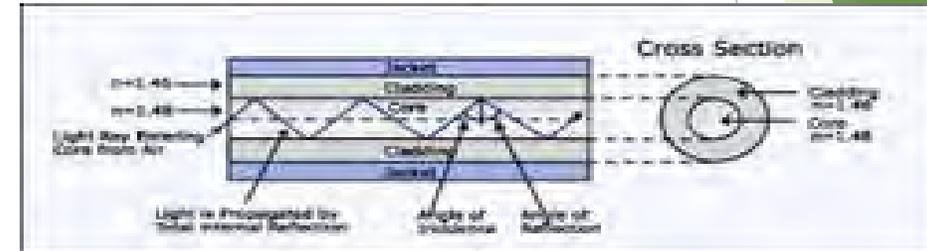
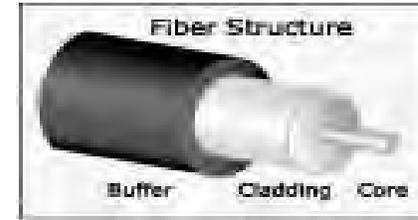
- ▶ 光通信帯用：1.5 μ m; GaInAsSb, InGaAsP
- ▶ CD用：780nm GaAs
- ▶ DVD用：650nm GaAlAs MQW
- ▶ 次世代DVD用：405nm InGaN

バルク基板にMOVPE、MBEなど気相成長によって薄膜をエピタキシャル成長している。

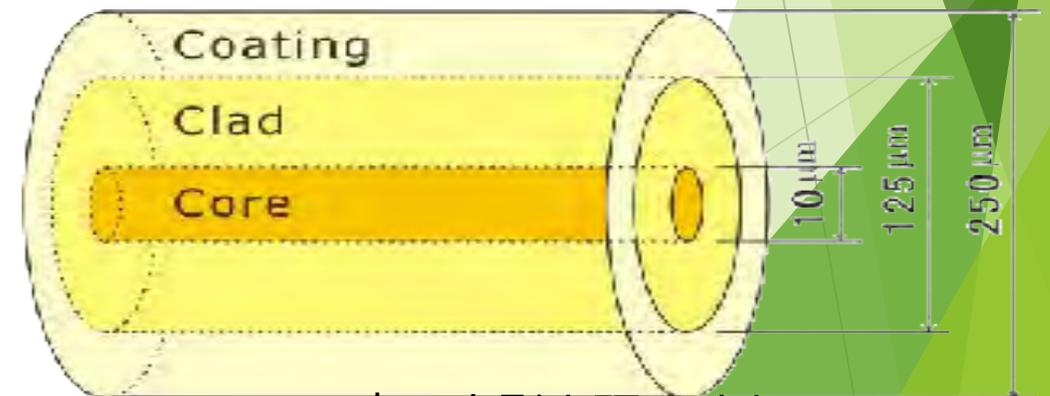
MOVPE : metal-organic vapor phase epitaxy
MBE: molecular beam epitaxy

要素技術(2) 光ファイバー

- ▶ 材料：溶融石英(fused silica SiO_2)
- ▶ 構造：同心円状にコア層、クラッド層、保護層を配置してあります。
- ▶ 光はコア層を全反射によって長距離にわたり低損失で伝搬します。

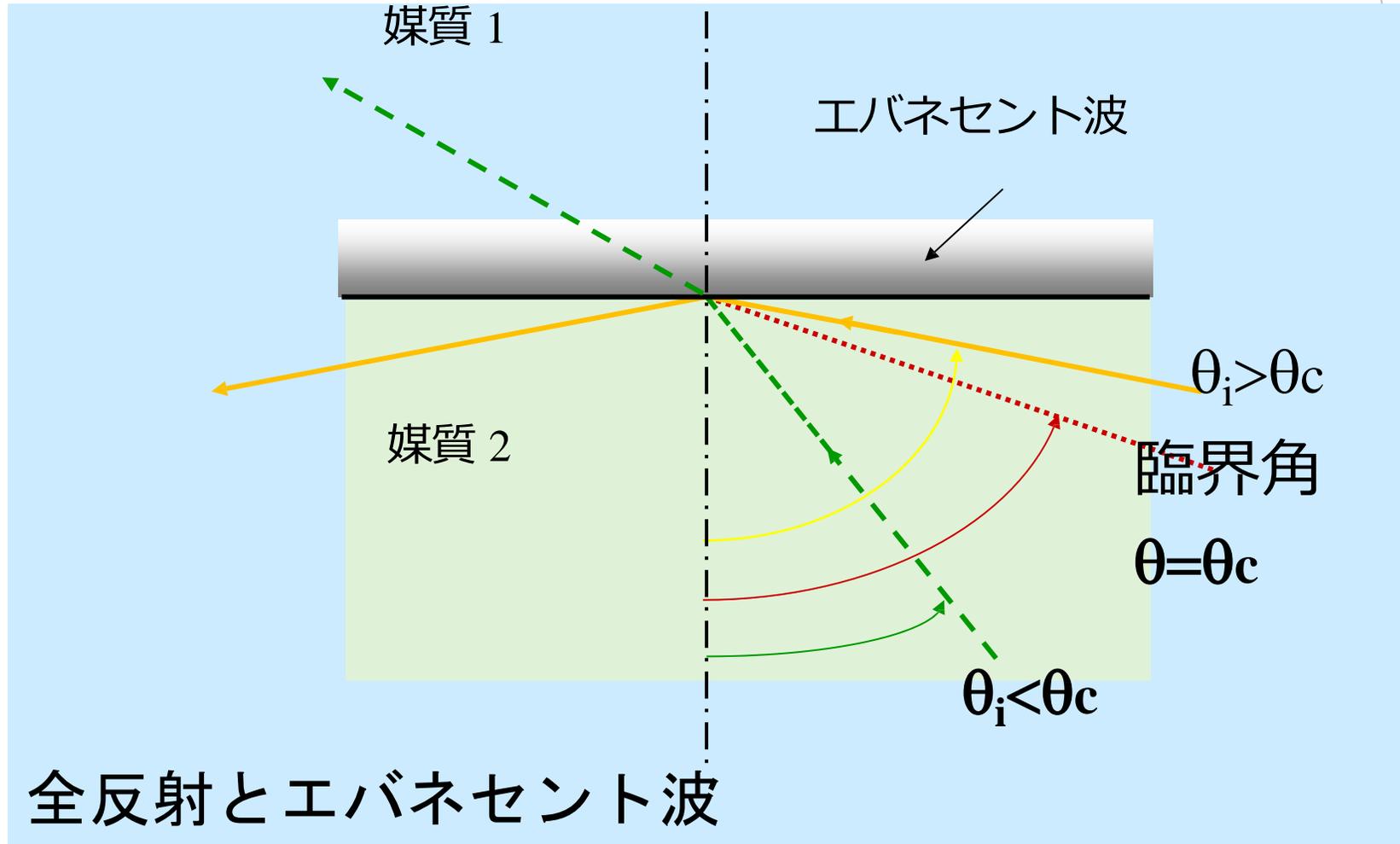


<http://www.miragesofttech.com/ofc.htm>



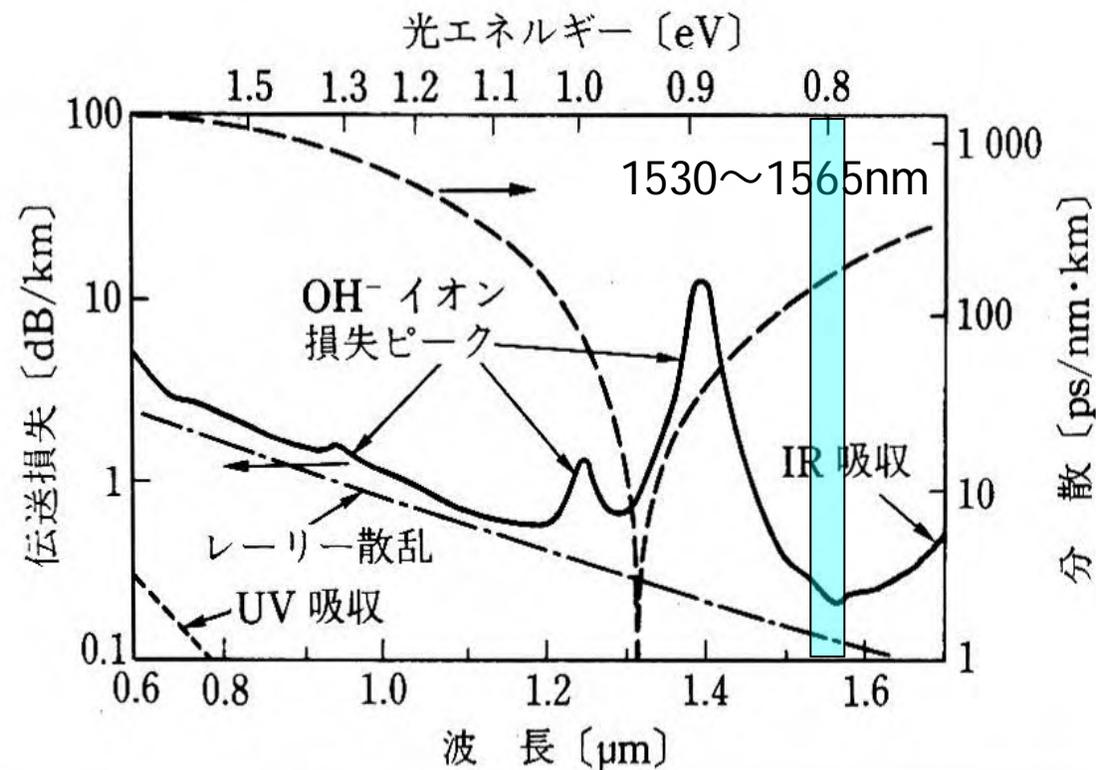
東工大影山研HPより

全反射



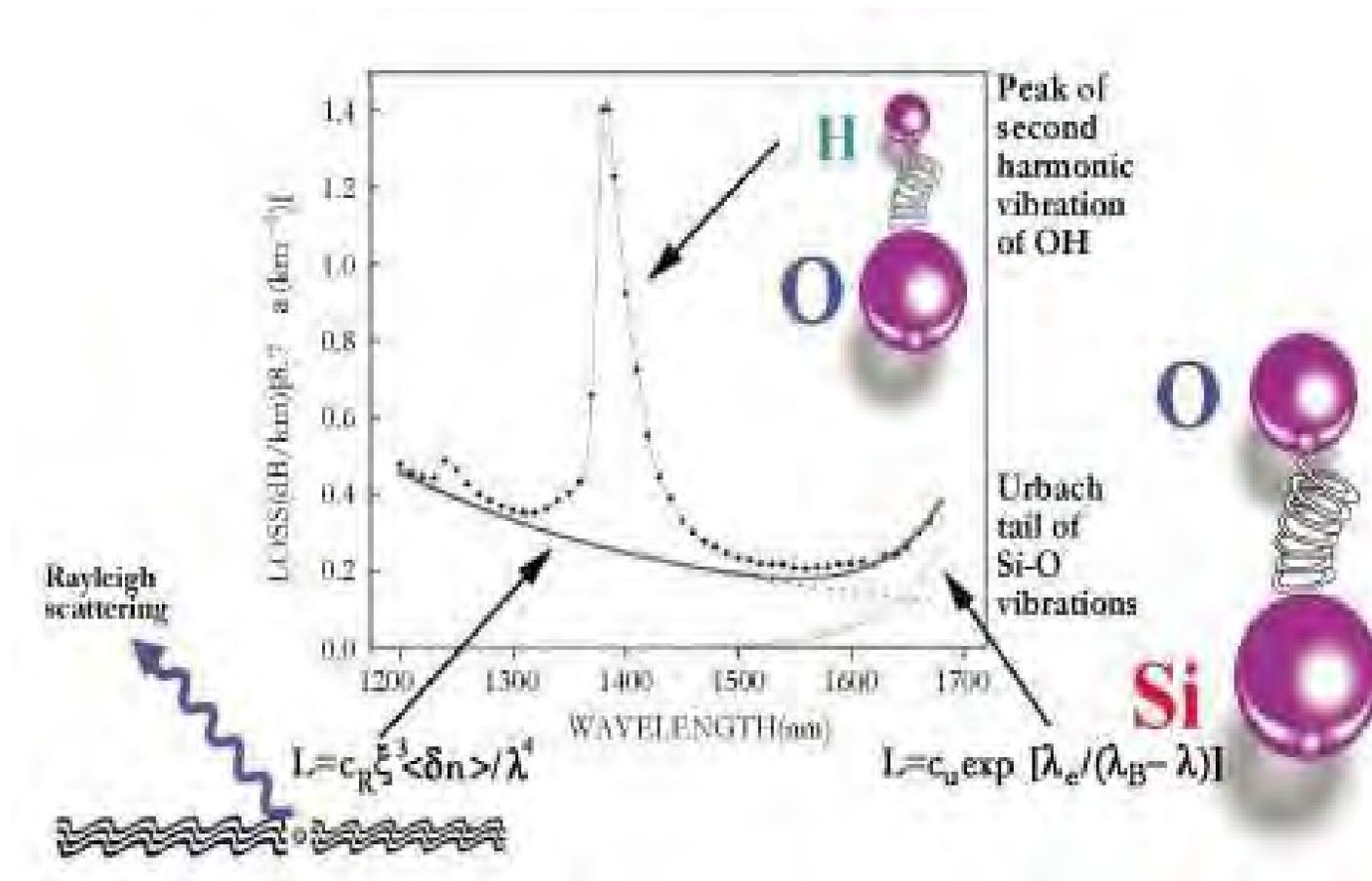
光ファイバーの伝搬損失

- ▶ 短波長側の伝送損失はレーリー散乱によります。
- ▶ 長波長側の伝送損失は分子振動による赤外吸収です。
- ▶ 1.4 μm 付近の損失はOHの分子振動によります。



超低損失光ファイバの伝送損失および分散特性

光ファイバーの伝搬損失



Physics Today Onlineによる

<http://www.aip.org/pt/vol-53/iss-9/captions/p30cap1.html>

要素技術(3)

光検出

- ▶ フォトダイオードを用います。
- ▶ 高速応答の光検出が必要です。
- ▶ pinフォトダイオードまたはショットキー接合フォトダイオードが使われます。
(注：ショットキー接合：金属と半導体の接合)
- ▶ 通信用PDの材料としてはバンドギャップの小さなInGaAsなどが用いられています。

光検出器

- ▶ pin-フォトダイオード
ショットキー フォトダイオード
- ▶ 応答性は、空乏層をキャリアが走行する時間と静電容量で決まります。
- ▶ このため、空乏層を薄くするとともに、接合の面積を小さくしなければなりません。

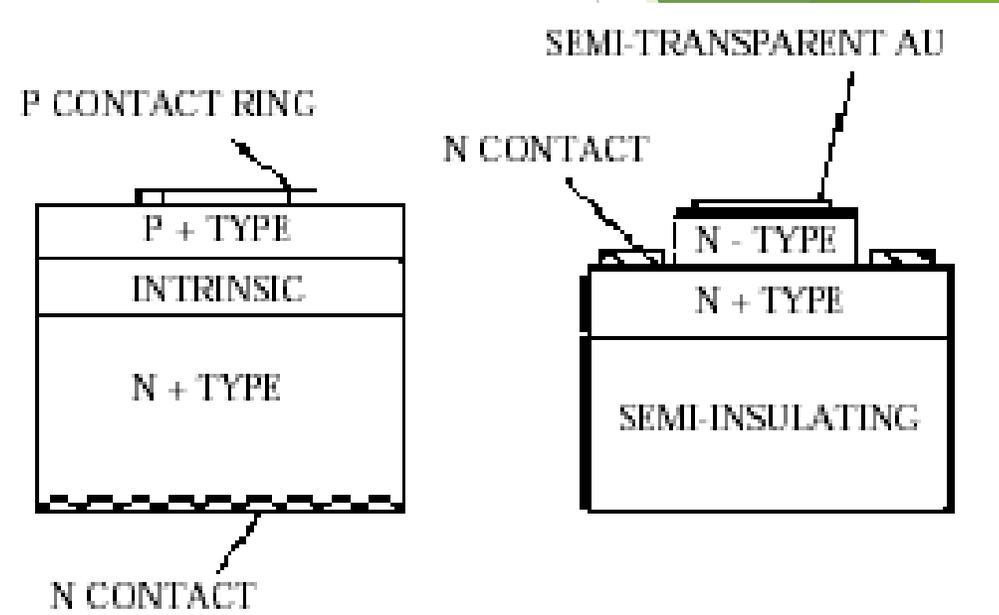
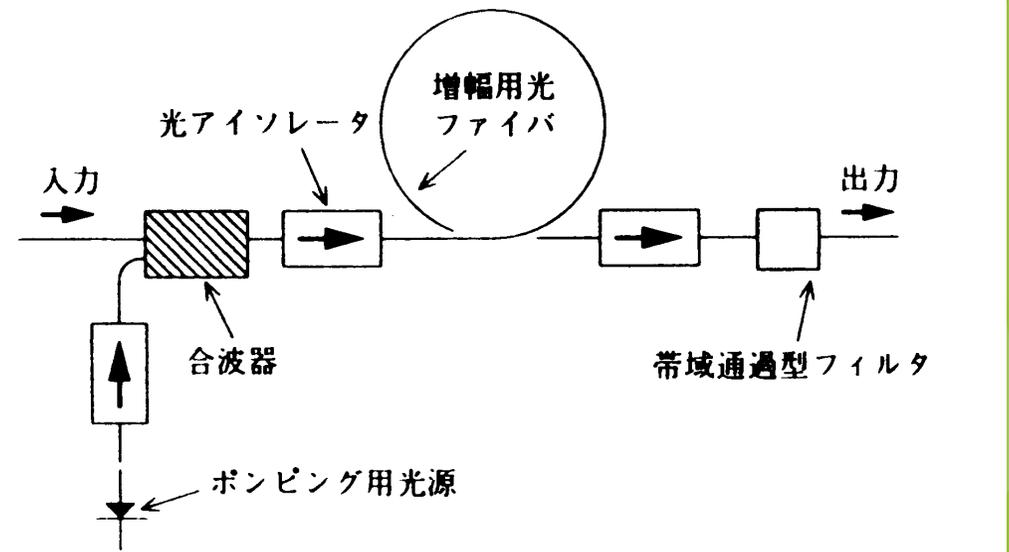


FIGURE 1: The high-field region is the intrinsic layer in the p-i-n photodiode (left) and the n-region in the Schottky photodiode (right).

要素技術(4)

光中継：ファイバーアンプ

- ▶ 光ファイバー中の光信号が100km程度の距離を伝搬すると、20dB (1/100) 減衰します。これをもとの強さに戻すために光ファイバーアンプと呼ばれる光増幅器が使われています。
- ▶ 光増幅器(EDFA)は、エルビウム(Er)イオンをドープした光ファイバー (EDF: Erbium Doped Fiber) と励起レーザーから構成されており、励起光といわれる強いレーザーと減衰した信号光を同時にEDF中に入れることによって、Erイオンの誘導増幅作用により励起光のエネルギーを利用して信号光を増幅することができます。



旭硝子の

HP <http://www.agc.co.jp/news/2000/0620.html>より

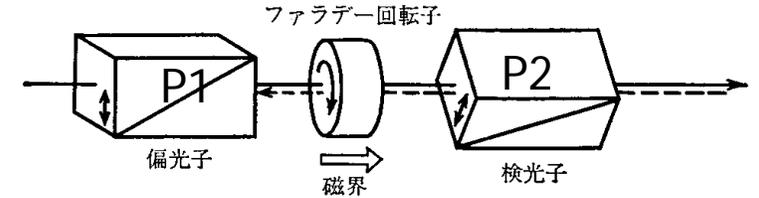
エルビウムの増幅作用

- ▶ エルビウム (Er) イオンをドープしたガラスは、980nmや1480nmの波長の光を吸収することによって1530nm付近で発光します。この発光による誘導放出現象を利用することによって光増幅が可能になるのです。具体的には、EDFに増幅用のレーザー光を注入すると、Erイオンがレーザー光のエネルギーを吸収し、エネルギーの高い状態に一旦励起され、励起された状態から元のエネルギーの低い状態に戻るときに、信号光とほぼ同じの1530nm前後の光を放出します（誘導放出現象）。信号光は、この光のエネルギーをもらって増幅されます。
- ▶ Erをドープするホストガラスの組成によって、この発光の強度やスペクトル幅（帯域）が変化します。発光が広帯域であれば、光増幅できる波長域も広帯域になります。

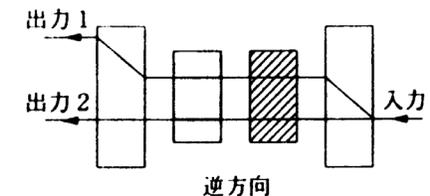
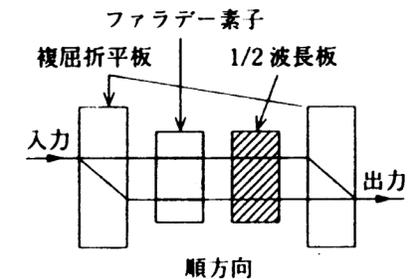
要素技術(5)

光アイソレータ

- ▶ 光アイソレータ：光を一方向にだけ通す光デバイス。
- ▶ 光通信に用いられている半導体レーザ(LD)や光アンプは、光学部品からの戻り光により不安定な動作を起こす。
- ▶ 光アイソレータ：出力変動・周波数変動・変調帯域抑制・LD破壊などの戻り光による悪影響を取り除き、LDや光アンプを安定化するために必要不可欠な光デバイス。
- ▶ 偏光子P1と検光子P2を45度傾けておき、磁性ガーネット($Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$)などの磁気光学素子を利用して偏光を回転させて出力し、戻り光の偏光が再び磁気光学素子で回転しP1で阻止される。



偏光依存型アイソレータ



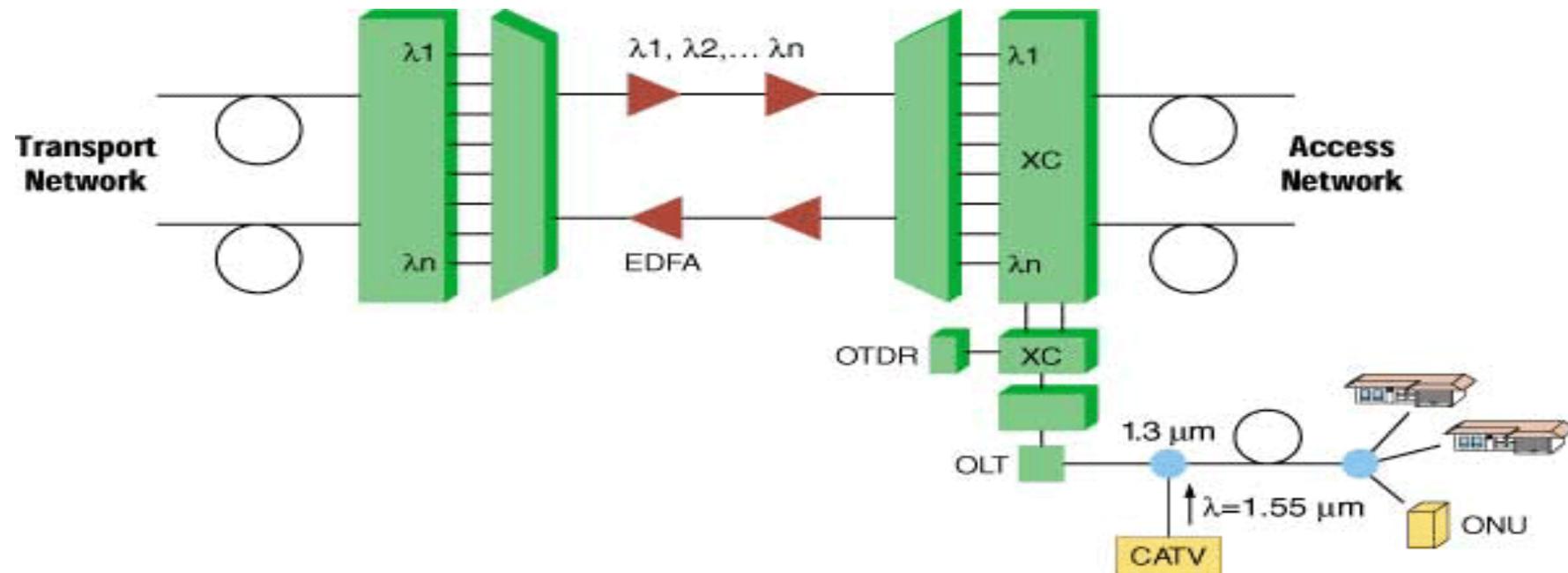
(a)

偏光無依存型アイソレータ

要素技術(6)

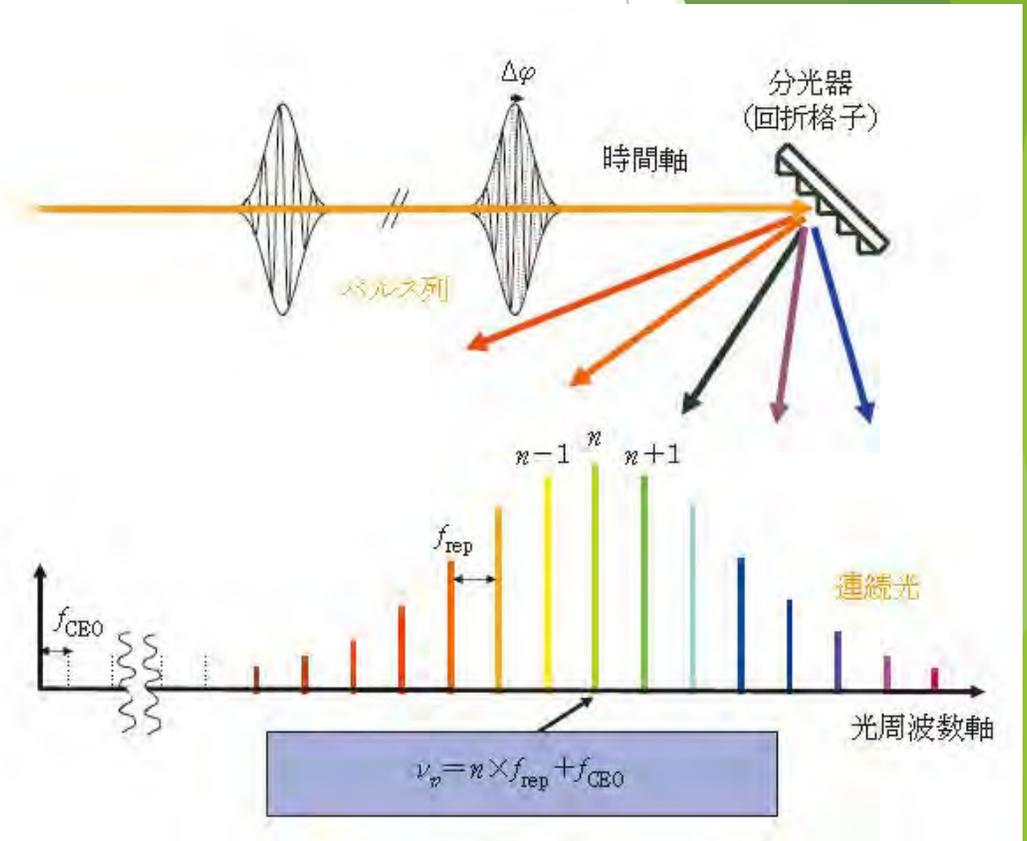
波長多重(WDM=wavelength division multiplexing)

- ▶ この方式は、波長の異なる光信号を同時にファイバー中を伝送させる方式であり、多重化されたチャンネルの数だけ伝送容量を増加させることができる。
- ▶ 通信用光ファイバーは、1450~1650nmの波長域の伝送損失が小さい(0.3dB/km以下)ため、原理的にはこの波長域全体を有効に使うことができる。



周波数安定化技術（光コム）

- ▶ 光コムは、超短パルスを発生させるモード同期レーザーからの出力光のことで、そのスペクトルの周波数軸上での様子が、等間隔に並んだたくさんのモードの姿をとることから、櫛(くし)の歯に見立て、光周波数の櫛(optical frequency comb)と呼ばれる。
- ▶ 図に示すように、この超短パルスの光を、回折格子などの分散素子に入れると、たくさんのモードに対応するたくさんの光線に分波される。
- ▶ しかも不思議なことに、分かれた後のそれらの光は、パルスではなく連続光となっている。
- ▶ この技術は「光周波数の物差し」として用いることができ、さらに、光冷却による18桁の精度をもつ「光格子時計」の技術にも結びついた。



2.5.2 光格子時計

- ▶ 2001年、ERATO香取創造時空間プロジェクトの香取研究総括は、最先端のレーザー技術を駆使して、セシウム原子時計を遥かに凌ぐ新しい原子時計「光格子時計」を発案した。この「光格子時計」では、極低温に冷却し（レーザーで作った）光の格子に捕えられたおよそ100万個の原子が吸収する光の周波数を測定し、正確な1秒を決めた。この「光格子時計」は、理論的には宇宙の年齢（137億年）経っても、1秒の以下の誤差しか生じません。セシウム原子時計をはるかに凌駕する時間計測が可能になります。

(1) 極限まで原子を冷やすレーザー技術

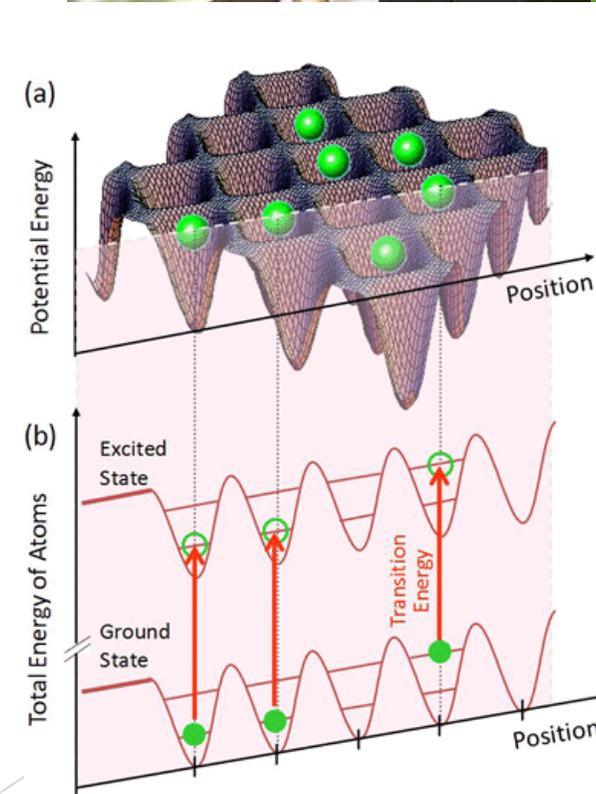
原子の熱運動を極限まで小さくするために、レーザーを用いて原子の運動エネルギーを絶対0度（摂氏 -273.15°C ）に近い温度まで冷却する技術を開発した。狭線幅レーザー冷却法と呼ばれています。

(2) 魔法波長

光格子時計では、レーザー光の干渉でできる光の格子に、原子を閉じ込める。しかし、一般には、その代償として、原子のエネルギーが空間的に変化して、原子時計の性能が低下する。香取は、特定の波長のレーザー光を使って原子を閉じ込めると、原子が吸収する光の振動数は、閉じ込めによる影響を受けないことを発見した。この波長は「魔法波長」と呼ばれている。

。

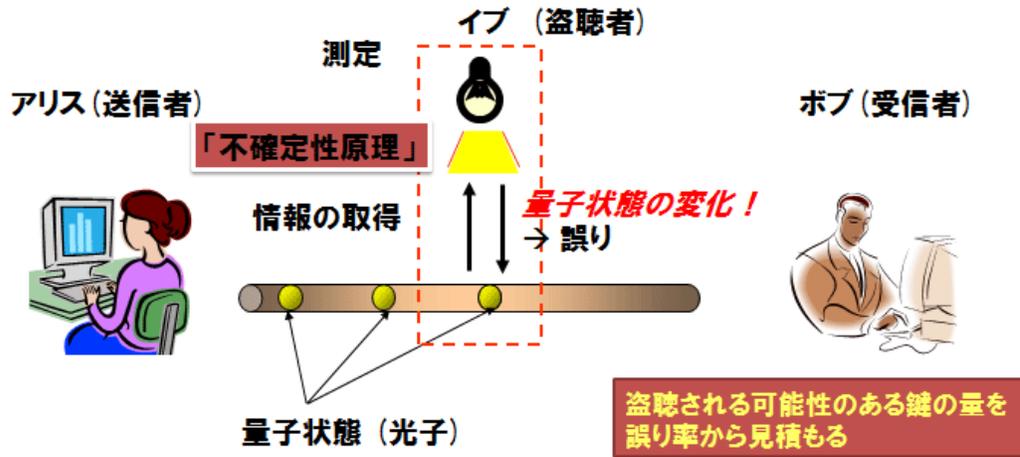
ERATO 香取創造時空間プロジェクト



2.5.3 量子光通信

- ▶ 従来の量子鍵：不確定性原理を利用
盗聴すると誤りが出る。
- ▶ 新しい量子通信：量子状態の収縮を利用

QKD: 暗号通信のための「鍵」を離れた2者間で安全に共有する



従来のQKD: 不確定性原理を利用したQKD→盗聴すると誤りが出る

RRDPS: 測定における波束 (量子状態) の収縮を利用したQKD→そもそも読めない



ボブがどの遅延時間の位相差の読み出しに成功するかは、
(L-1) 個の中からランダムに選んだ遅延時間に依存するので、
イブは制御できない

ボブ
遅延のランダム選択
T
2T
(L-1)T

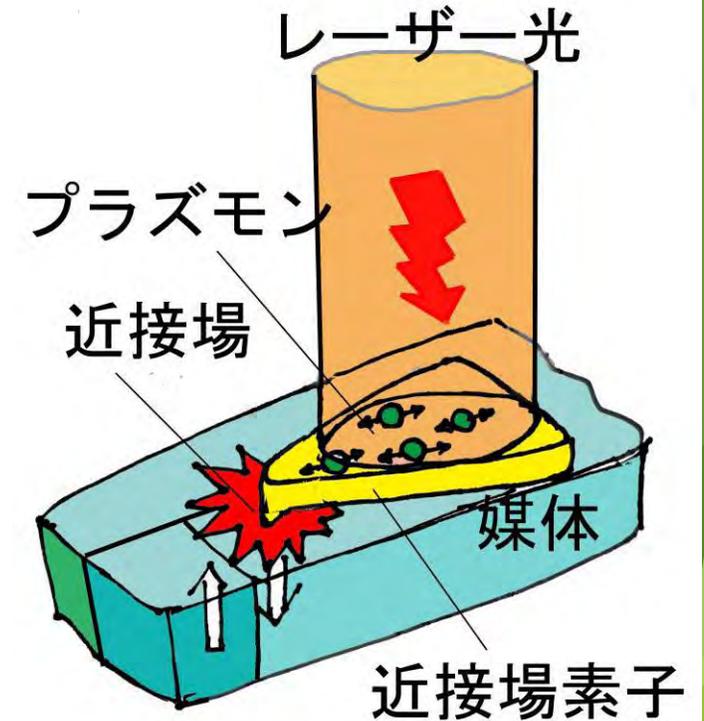
アリスから送り出されるL連パルスのどのパルスで光子が
測定されるかはランダムなので、イブは特定の
2パルス間の位相差を狙って読み出すことはできない

L
L-1
L-2
L-3
L-4
L-5
L-6
L-7
L-8
L-9
L-10
L-11
L-12
L-13
L-14
L-15
L-16
L-17
L-18
L-19
L-20

イブの盗聴は、自分が位相差を読み出した2パルスが
偶然ボブと一致したときに成功する
この偶然の確率はパルス数Lのみにより依存し、誤り率に無関係

2.5.4 磁気ストレージと光

- ▶ 情報爆発の時代にストレージが追いつかない。
- ▶ 磁気記録は、GMR,TMRなど磁気抵抗素子の導入と、垂直磁気記録方式の採用によって、面記録密度1Tb/in²まで到達したが、熱揺らぎによって情報が失われる超常磁性限界を迎えている。
- ▶ 面記録密度を2Tb/in²以上に向上するには、磁気異方性の大きな記録媒体を使われなければならない。しかし、保磁力Hcが高くなって記録用磁気ヘッドの磁場では記録できないという問題が生じている。
- ▶ そこで、記録の際に、レーザー光で加熱して保磁力を一時的に下げて記録するのが、HAMR（熱アシスト記録）である。
- ▶ ビットサイズは10nmのオーダーなので、近接場トランスデューサを使って狭いエリアに光を集中させます。



まとめ

- ▶ この講演では、光電相互変換工学に寄与した多くの無機材料に焦点をあてて、その物性と機能について述べた。
- ▶ 第一章では、「光電現象の物理・デバイス・材料」と題して、受光デバイス（太陽電池、光センサー）、撮像デバイス（撮像管、固体撮像素子）に用いられるさまざまな無機材料とその機能について述べた。
- ▶ 第二章では、「発光現象の物理・デバイス、材料」と題して、照明、画像ディスプレイ、光通信、光記録などに用いられる半導体を中心とする無機材料について概説した。
- ▶ 光電相互変換工学における材料開発のさらなる進展を期待したい。