三条市立大学
SANJO CITY UNIVERSITY

特別講義「**エネルギーの科学**」
2024.6.28

－光電変換の科学－

佐藤勝昭
東京農工大学名誉教授

講師　自己紹介

- 1966　京都大学修士課程修了(1978　京都大学工学博士)
- 1966　NHK入局
  1968-1984　基礎研 物性研究部
- 1984　東京農工大学 工学部助教授
  1989　同教授
  2005　同理事（副学長）
  2007- 同名誉教授
  2018- 同リサーチアドバイザー
- 2007-2013　JSTさきがけ[次世代デバイス」研究総括
  2008-2019　JST研究広報主監
  2010-2018　JST研究開発研究センターフェロー
  2018-2023　同 特任フェロー
- 2017-2019　文科省ナノテクノロジープラットフォームサブPD
  2019-2022　同PD
- 主な著書
  「光と磁気」（朝倉書店）,「応用電子物性工学」（コロナ社）、
  「応用物性」（オーム社）,「金色の石に魅せられて」（裳華房）、
  「機能材料のための量子工学」,「半導体なんでもQ&A」(講談 社)、
  「太陽電池のキホン」・「理科力をきたえるQ&A]（ SBクリエイティブ）
  、
  「磁気光学 超入門」（共立出版）、
- 洋画家：　日府展洋画部副理事長・審査員、個展18回開催
- 川崎市麻生区美術家協会事務局長、麻生区文化協会総務

この講義の内容

- この講義では、光を電気に変換したり、電気を光に変換したりする「光電相互変換」について学びます。
- 太陽電池は光エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイス、発光ダイオードは電気エネルギーを光エネルギーに変換するデバイスです。
- 光電変換デバイスの材料のうち最も重要なものは半導体です。光電変換を学ぶなかで、半導体についても学びます。 p 型半導体と n 型半導体の接合を作ることによって、半導体の機能は最もよく発揮されます。これについても学びます。

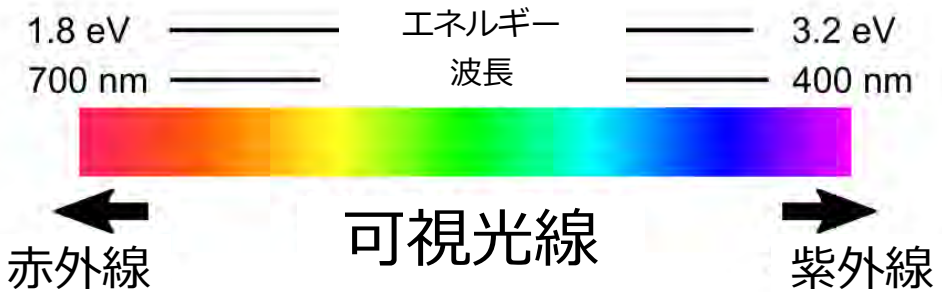
この講義の内容は、日本学術振興会光電相互変換第125委員会267研究会の私の講演に基づいています。

光電相互変換の基礎物理

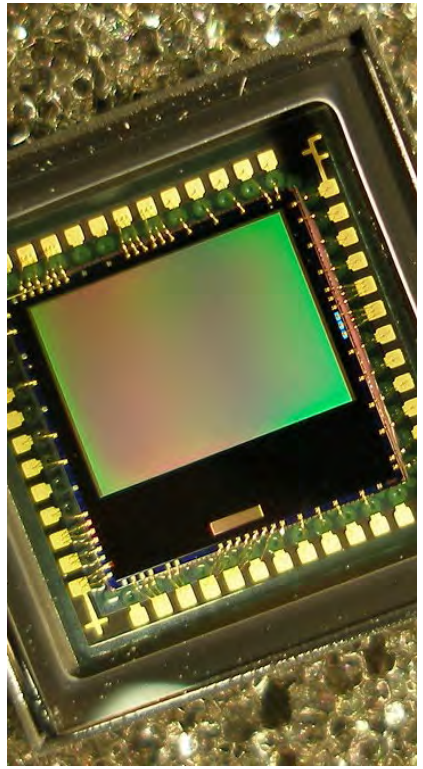
- 光電相互変換は現象論的には、「物質」を介した「光」と「外場」との相互作用です。
- 物質に光を照射したとき、光によって励起された電子のエネルギーがその物質の束縛エネルギー(仕事関数)を超えると電子が物質から飛び出す光電子放出が起きます、これを外部光電効果と呼びます。
- 物質に光を照射したとき、電子が励起されることによって物質の導電率に変化が生じます。これを、光伝導または、内部光電効果と呼びます。
- 逆に、外場（光・電場・電流注入・応力）によって高いエネルギーを持つ状態(励起状態)になった電子が、元の状態(基底状態)に戻る時に光を放出するのが発光現象(ルミネッセンス)です。
- 異種物質を人工的に接合したとき界面には内部電場が生じますが、光励起によって作られた電子とホールが逆向きにドリフトすると、空間電荷が発生して起電力が生じます。これが太陽電池の原理となる光起電力効果です。
- 逆に、異種物質の接合ででき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します。これが発光ダイオードです。

光とエネルギー

- 光は波（電磁波）であると同時に粒子（光子）です。
- 光の波の波長 λ (m)と振動数 ν (1/s)の間には $\lambda = c/\nu$ の関係が成り立ちます。ここに、cは光の速度(3.0×10^{8} m/s)です。
- 振動数 ν の光のエネルギーE(J)は$h\nu = hc/\lambda$ で表されます。ここにhはプランク定数($h = 6.6\times10^{-34}$ J·s)です。
- たとえば橙色の光（波長600nm=6×10^{-7}m）のエネルギーは 3.31×10^{-19} (J)ですが、通常は電子の素電荷e=1.6×10^{-19} (C)で割って2.07 eV (エレクトロンボルト)で表します。



Ⅰ．光電現象の物理・デバイス・材料



1.1 光電現象のいろいろ

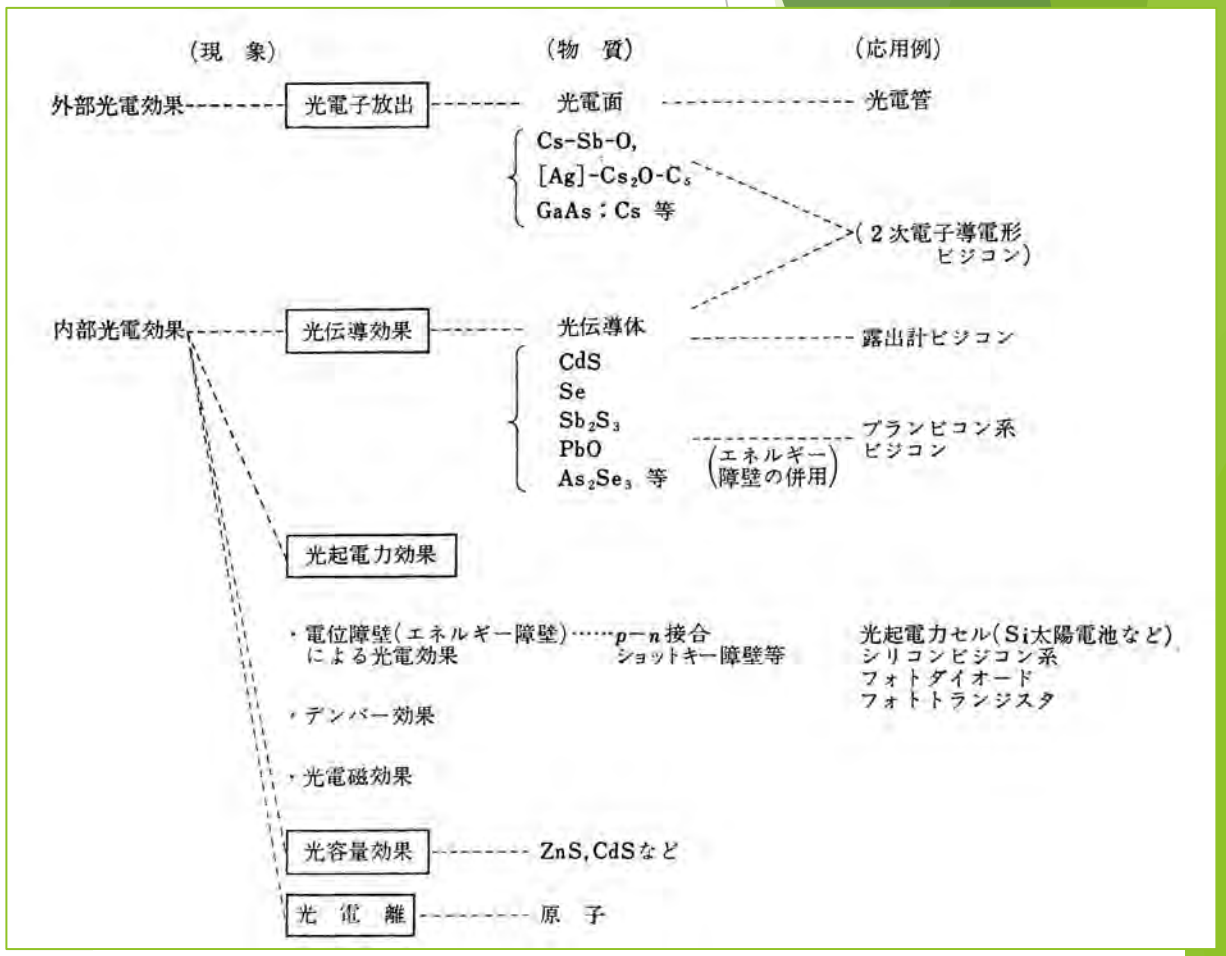
- 光電効果は大別して2種類があります。

(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だす現象です。光電管・光電子増倍管やテレビジョン用撮像管の光電面に使われます。
また、光電子スペクトル(X線を用いたXPS、紫外線を用いたUPS)は物質の電子状態の観測手段、さらには分析手段として使われます。

(2) 内部光電効果……光伝導,光起電力効果,他

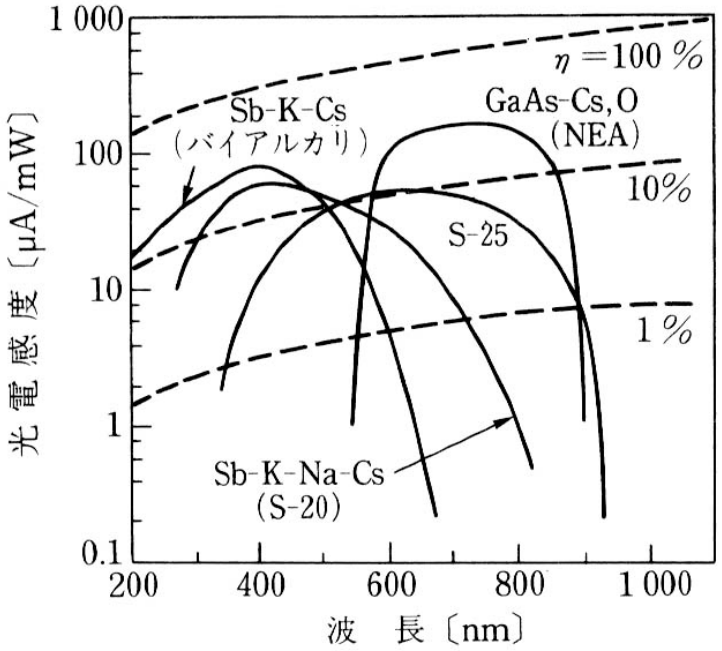
物質中の電子光のエネルギーを吸収して高いエネルギー状態に励起されると自由な電子,ホールが増え,その結果電気が流れやすくなったり,　起電力をます。これが内部光電効果です。
太陽電地、光電センサー、撮像デバイス、光通信用受光素子などとして広く応用されています。



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)）

1.1.1 光電子放出と材料

- 光電子放出は、励起→輸送→脱出の3過程によって起きます。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・仕事関数です。
- 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ました。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ました。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)光電面が開発されました。NEA光電面にはGaAs:Cs-O、InP:Cs-O、GaP:Cs、Si:Cs-Oなどがあります。
(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す。

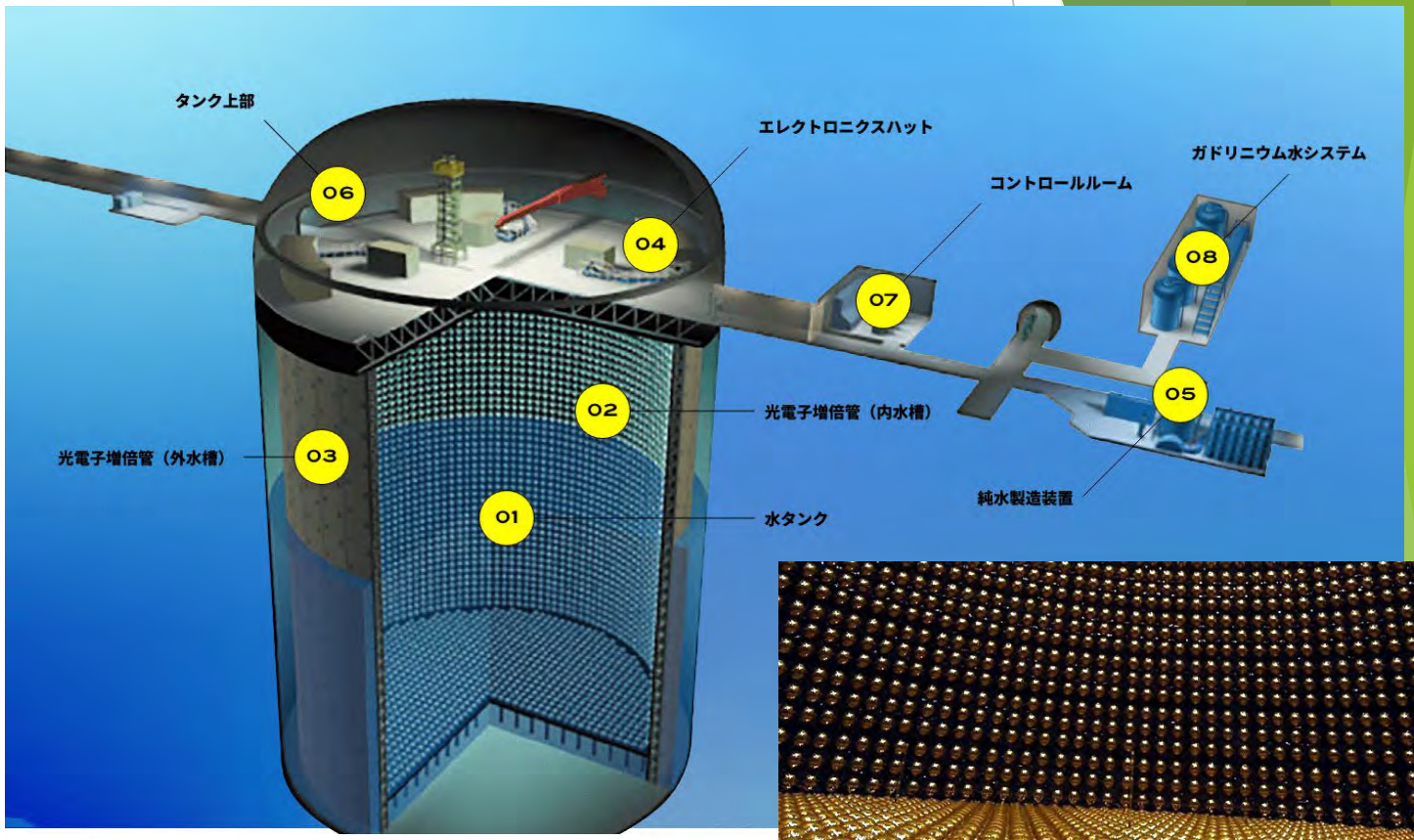


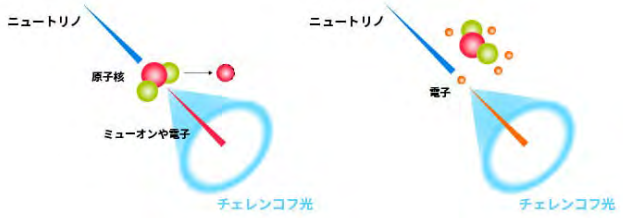
高感度光電面の分光特性

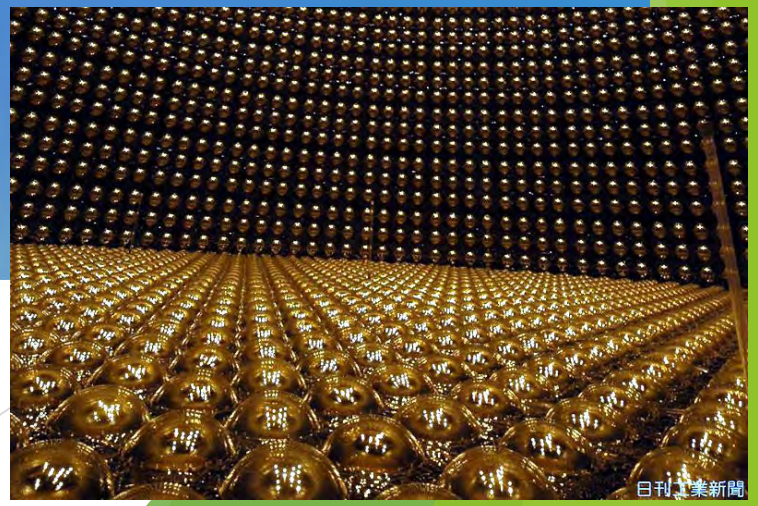
佐藤勝昭・越田信義「応用電子物性工学」4.3.4節(コロナ社1989)による

スーパーカミオカンデと光電子増倍管

- スーパーカミオカンデでは、約1万3000本の光電子増倍管（内水槽1万1129本、外水槽1885本）が取り付けられた巨大な水のタンクを用いて、主にニュートリノなどの観測研究を行っています。
- ニュートリノがたたき出した荷電粒子が、水中の光の速度よりも速く水中を走ると、チェレンコフ光が放出されます。放出されたチェレンコフ光は、荷電粒子の進む方向に対して円錐形に放出されます。
- 水タンクの壁に取り付けられた光電子増倍管は、このチェレンコフ光をキャッチします。
- 光電子増倍管からは、受けた光の量と光を受けた時間についての情報が得られます。それらを元に、荷電粒子のエネルギー、進行方向、位置、粒子の種類を決定します。

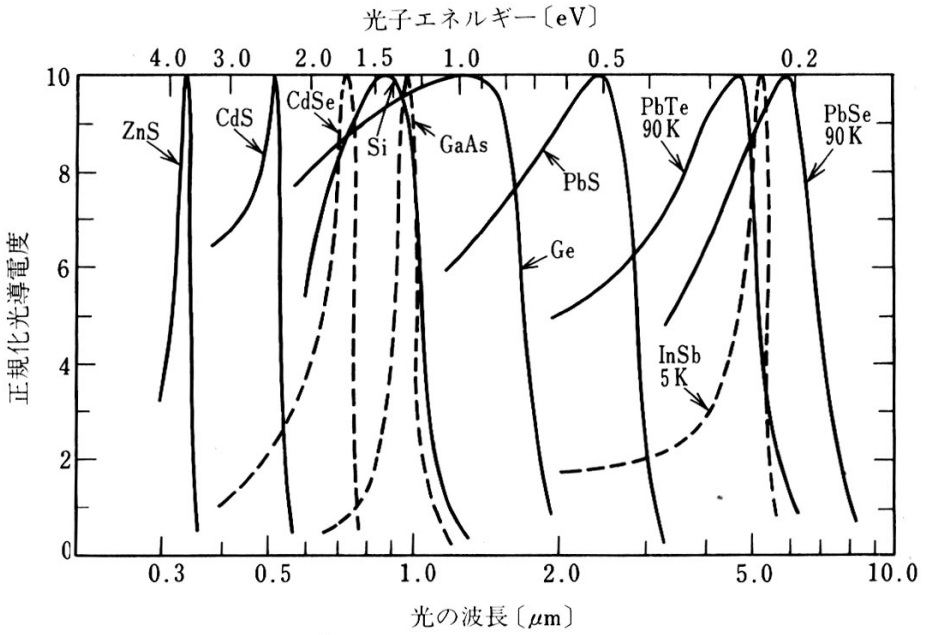






1.1.2 光導電効果(光伝導)と半導体材料

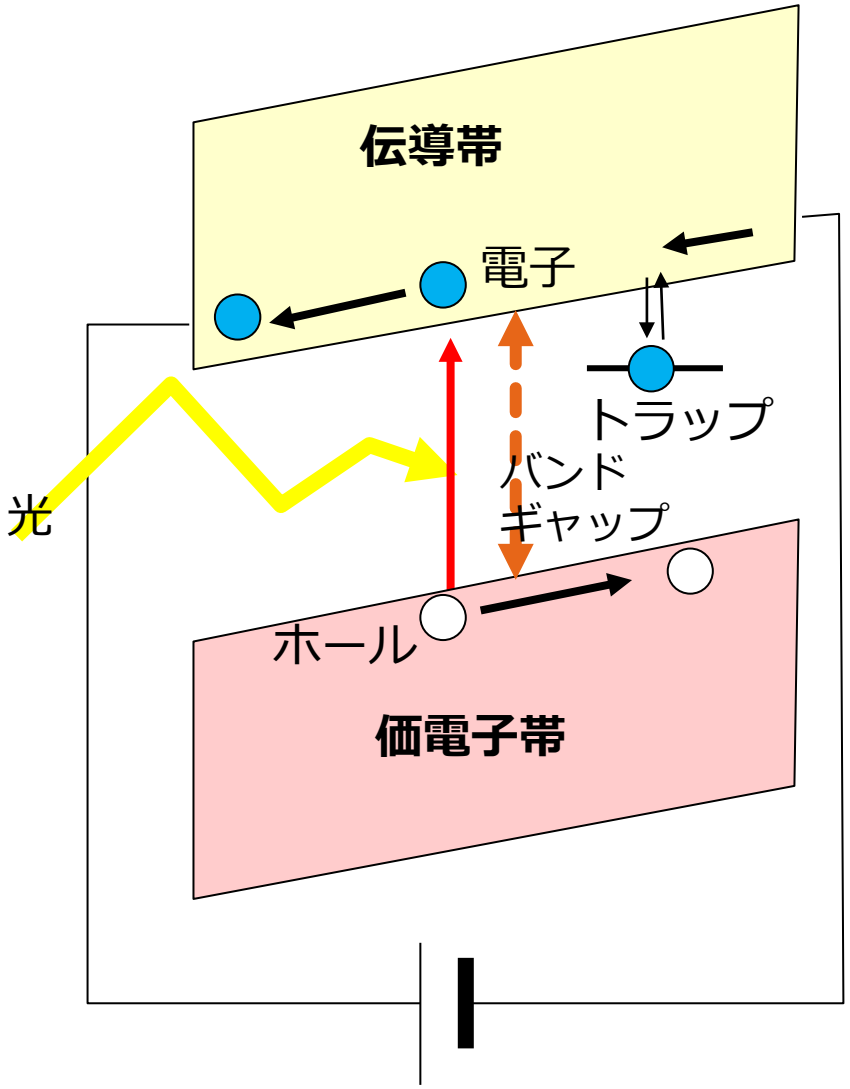
- 半導体に光を照射すると、光学遷移によって自由電子・ホール対が生成され電気が流れやすくなります。これを光導電効果または光伝導と呼びます。
- 光導電効果には、キャリアの生成過程により真性型と外因型があります。真性型はGe, Se, CdS, InSbなどバンド間遷移によるもので可視光に応答します。一方、外因型はAu, Cuなどの不純物を添加したGeなど不純物準位の関係する光学遷移によるもので主に赤外域で用いられます。
- 図は、さまざまな半導体の真性型光導電効果の波長依存性です。（ピークで正規化してあります。）
- バンドギャップ付近でピークとなり、低エネルギー側に裾をひきます。高エネルギー側では表面付近で発生したキャリアが表面欠陥で再結合するので急峻に低下しています。



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)

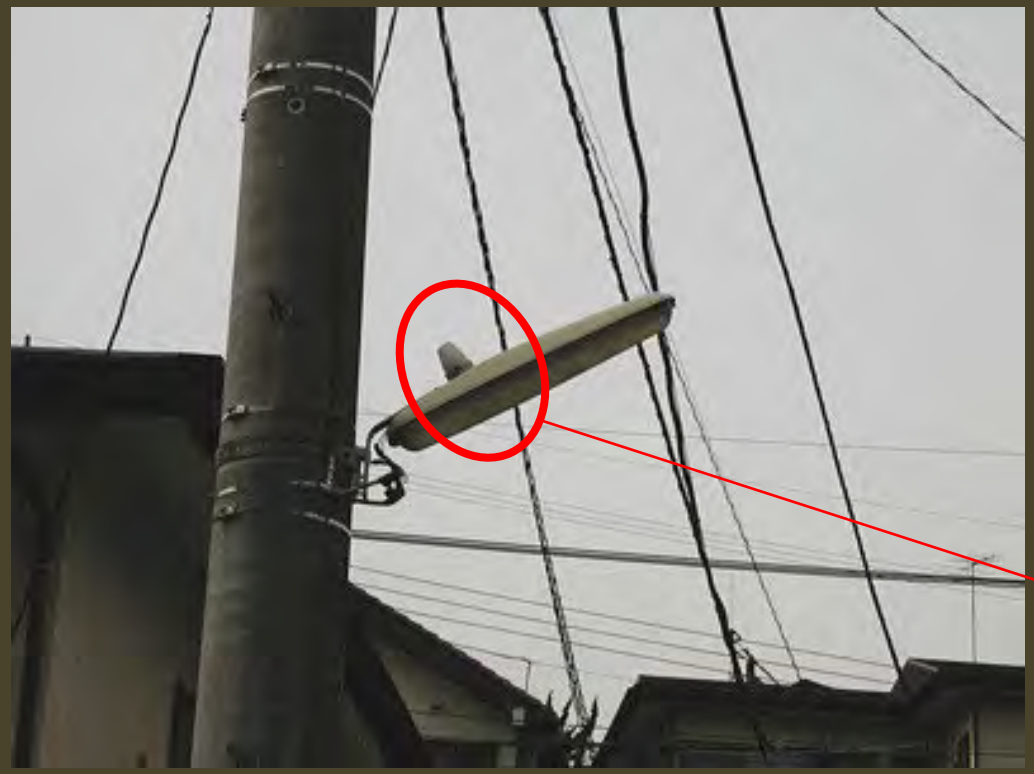
光導電効果(光伝導)の物理

- 原子中の電子は、原子内に束縛されているので、エネルギーは飛び飛びの線で表される値を持ちます。
- 一方、半導体の電子のエネルギーは、電子の波として結晶全体に広がり、線ではなく幅をもったバンド構造になります。真性半導体では、電子が詰まった「価電子帯」と電子が入っていない「伝導帯」に別れており、その間にはバンドギャップがあります。
- 光のエネルギーが半導体のバンドギャップより大きいと価電子帯から伝導帯に電子が励起され、価電子帯に電子の抜け穴(ホール)が残り、伝導帯に電子、価電子帯にホールというキャリアが生成されます。
- 電場を加えると、エネルギーの坂道ができ、キャリアが移動して電流が流れます。キャリアは再結合するまでなんどでも伝導に寄与します。
- トラップ準位があると、キャリアはいったん捕捉され、熱的に解放されて再度伝導に寄与します。



光導電効果の応用例：街灯の自動点灯

- 夕方になると街灯がひとりでに点灯しますが、光導電素子を使って固体リレーを働かせ、電灯をオンオフしています

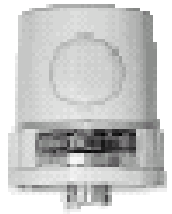


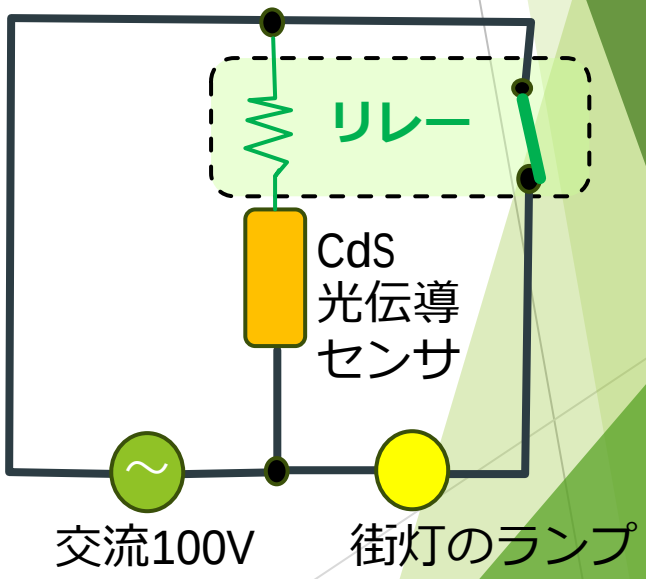
CdS光導電セル
モリリカのHPより

街灯自動点滅器(EEスイッチ)
松下電工のHPより

自動点灯するわけ

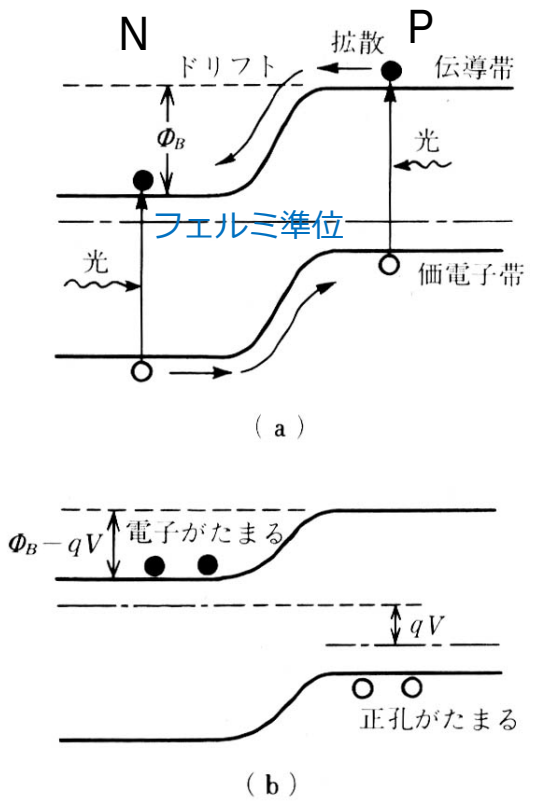
- 光を受けて抵抗が低くなるCdS光伝導センサーと固体リレーが接続されており、明るいときにはランプの回路が開くようにしておく。
- 暗くなるとリレーの電流がoffになり、接点が閉じてランプが点灯する。





1.1.3 光起電力効果と半導体デバイス

- 太陽電池や光センサのもとになる光起電力効果は、半導体内に作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ます。内部電場の発生する場所は、pn接合,ヘテロ接合,ショットキー接触などがあります。
- 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ます。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が発生します。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します。



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

(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ます。

(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$I = Isc - I_0\left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right)$が流れます。ここに$I_0$は暗状態での逆方向飽和電流です。

佐藤勝昭編：応用物性 3.4節
図3.35 p138 (1991)

1.2 受光デバイスと材料
1.2.1 太陽電池

- 太陽電池は光を電気に変える半導体の素子です。太陽光のエネルギーの10～20%を電気に変えます。集光型では50%に達します。
- 太陽電池は乾電池や蓄電池と違って電気を貯める性質はありません。光がないと全く発電しないので「電池」ではなく、太陽光発電器というべきものです。
- 太陽電池の出力は直流です。そのままでは、家庭用の電源（交流）として使えません。
そのためインバータという仕掛けを使って交流に変換しているのです。

(a)太陽光のスペクトル

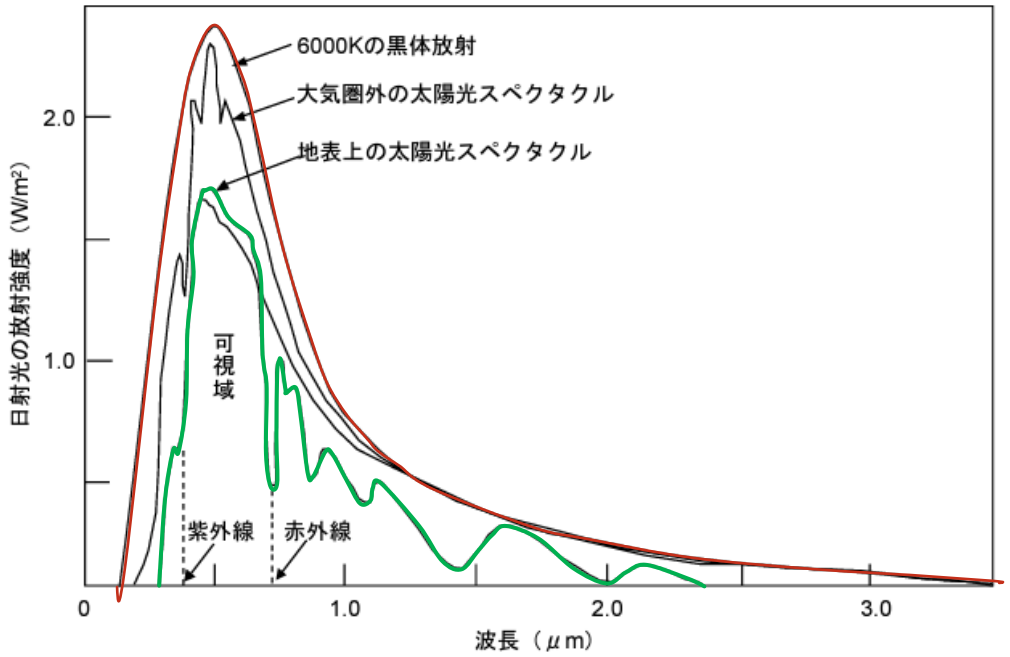


図 1.1.2　波長別日射強度と大気の吸収

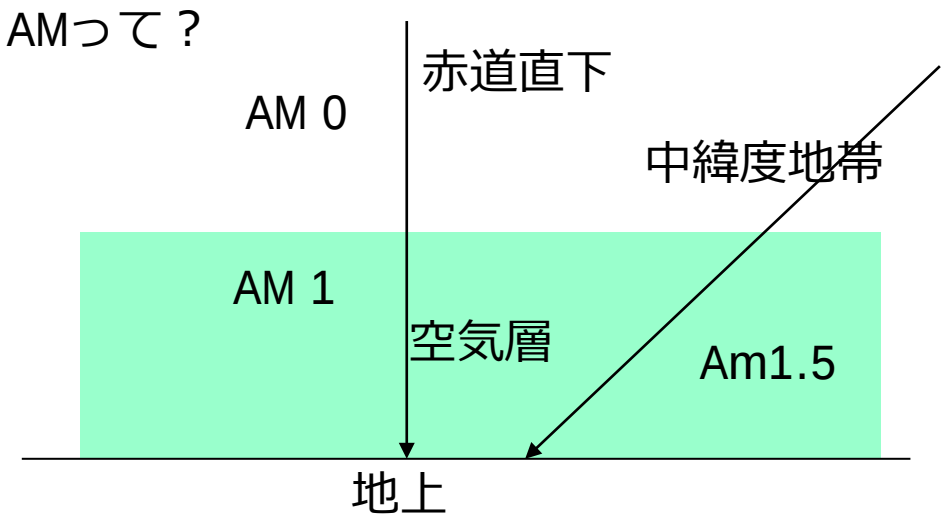
出所）「ソーラー建築デザインガイド」独立行政法人　新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）

- 左図は、太陽放射の放射強度をスペクトル表示したものです。太陽放射スペクトルを6,000Kの黒体放射スペクトルと近似すると、赤線 に示すスペクトル分布になり、全エネルギーの約半分が可視光線域（波長 0.4～0.8μm）に含まれ、残りのほとんどが赤外線域（波長＞0.8μm）に含まれることがわかります。
- 大気圏外の太陽光スペクトルは6,000Kの黒体放射スペクトルとよく似た形状を示しています。
- 太陽放射エネルギーは地球に到達後、空気、雲などにより、吸収・散乱されたりして、地表に達するまでに減衰・拡散するため緑線のようなでこぼこの分布になります。
- 生命に有害な紫外線など0.3μm以下の波長帯は、大気圏外の太陽光スペクトルには分布しますが、オゾン層による吸収により地表には到達しません。

資源エネルギー庁のHPより

(b) 太陽光スペクトルと理論効率

- AM(Air mass) 1.0または1.5の太陽光のエネルギー密度スペクトル



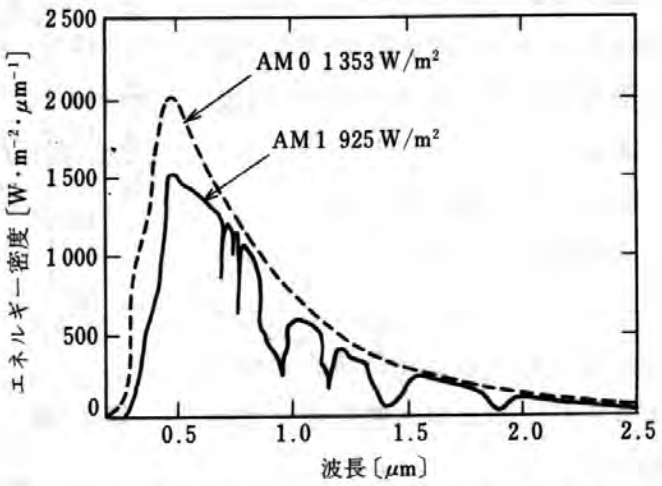


図 3・55 太陽光のエネルギースペクトル（AM：air mass）

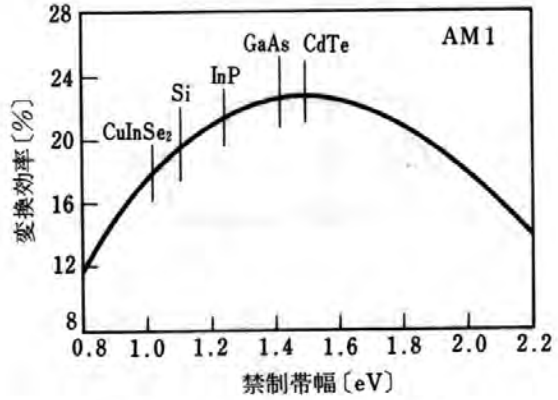
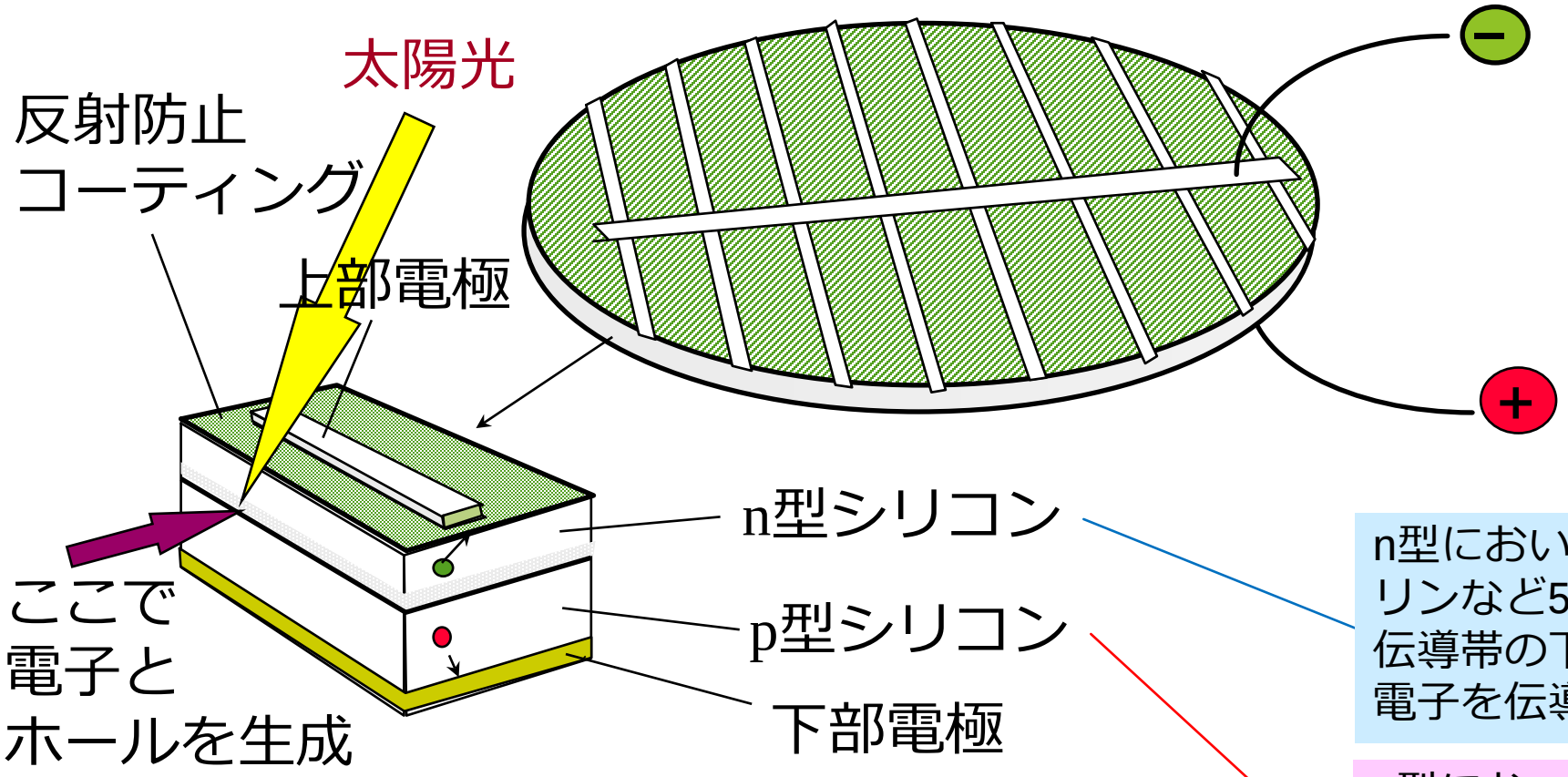


図 3・56 太陽電池の理論変換効率

(c)太陽電池の仕組み

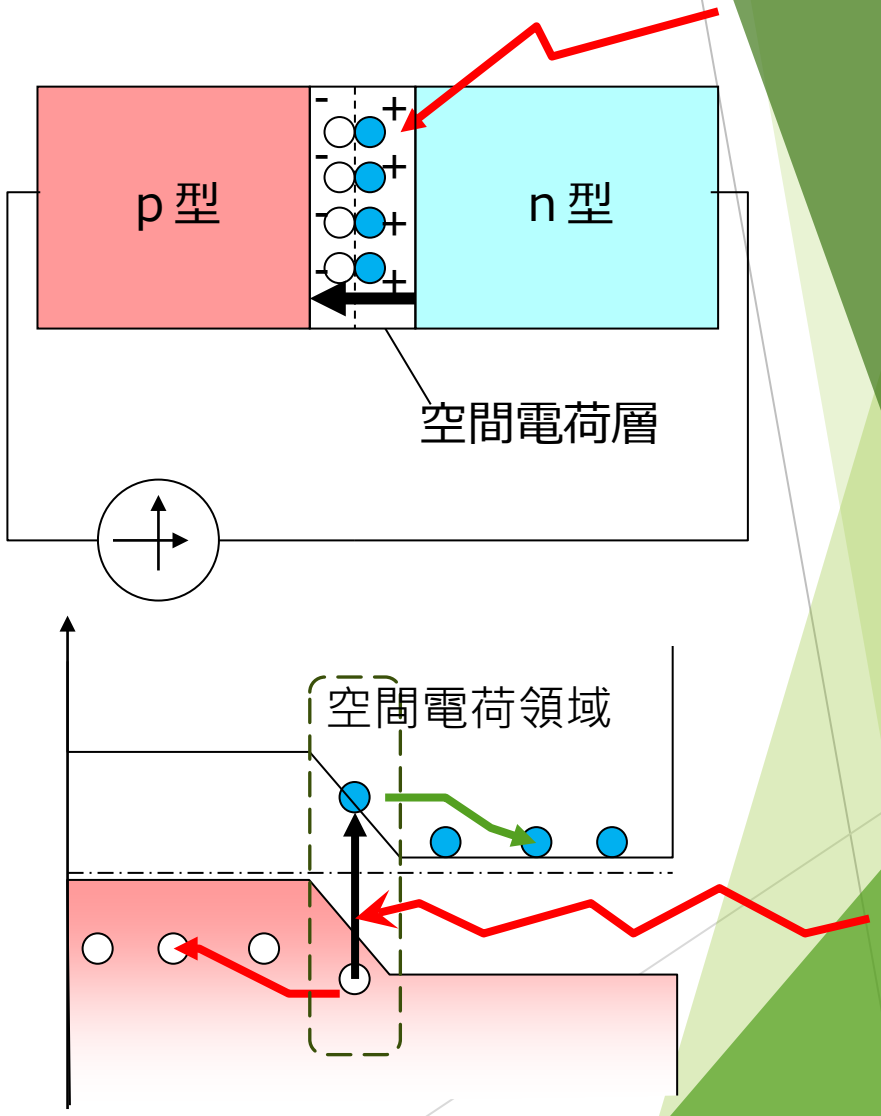


n型においては、シリコンにリンなど5価の元素を添加して伝導帯の下にドナー準位を作り、電子を伝導帯に供給する

p型においては、シリコンにホウ素など3価の元素を添加して価電子帯の上にアクセプタ準位を作り、ホールを価電子帯に供給する

(d) 光起電力の原理

- 半導体のｐｎ接合に光照射。
- バンドギャップを超える光によって電子とホールが生成されます。
- ｐｎ接合界面に生じる「空間電荷領域」の拡散電位差による内部電場を受けて、電子はｎ層に拡散、ホールはｐ層に拡散します。



(e) 太陽電池の等価回路と特性

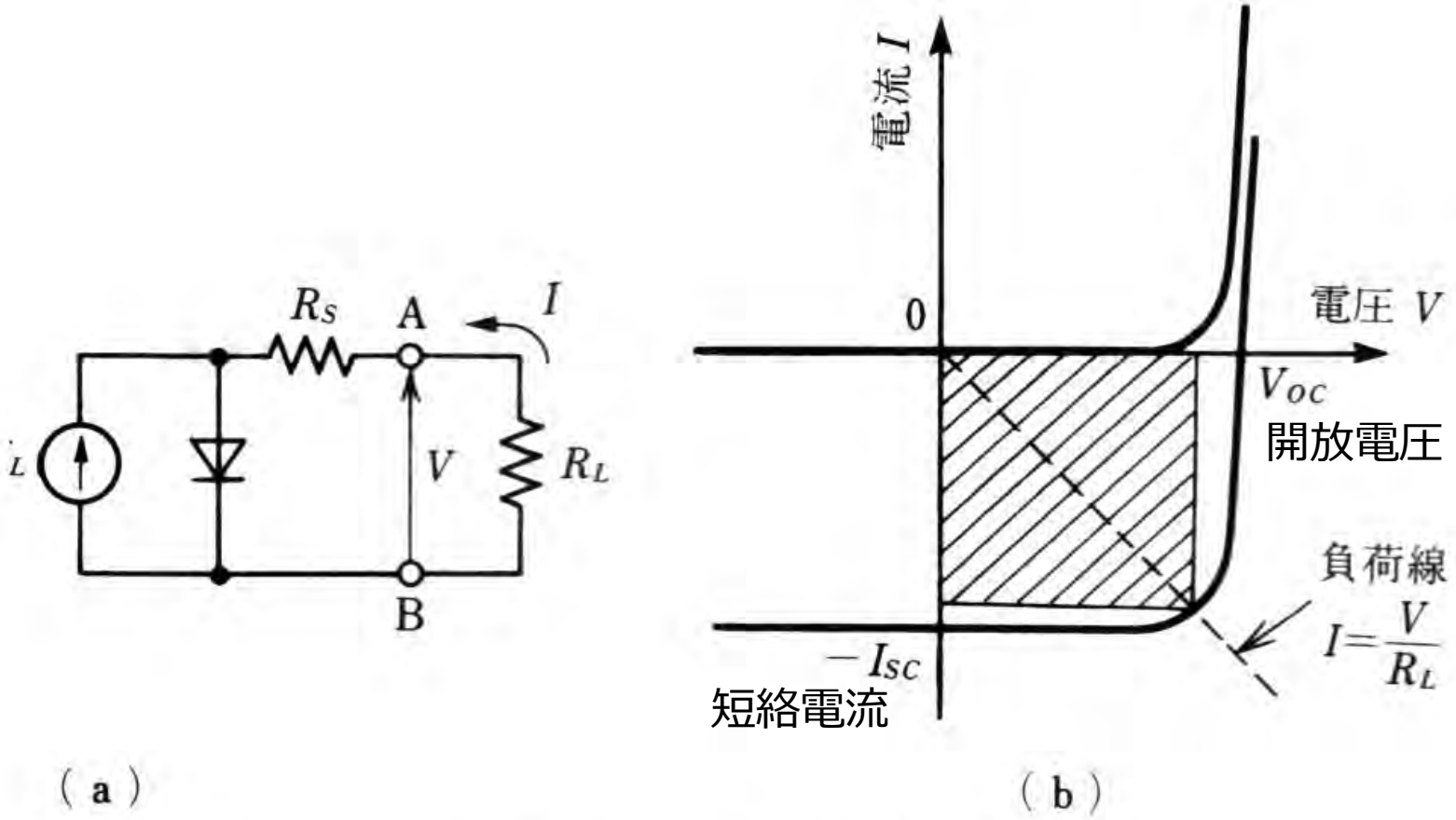
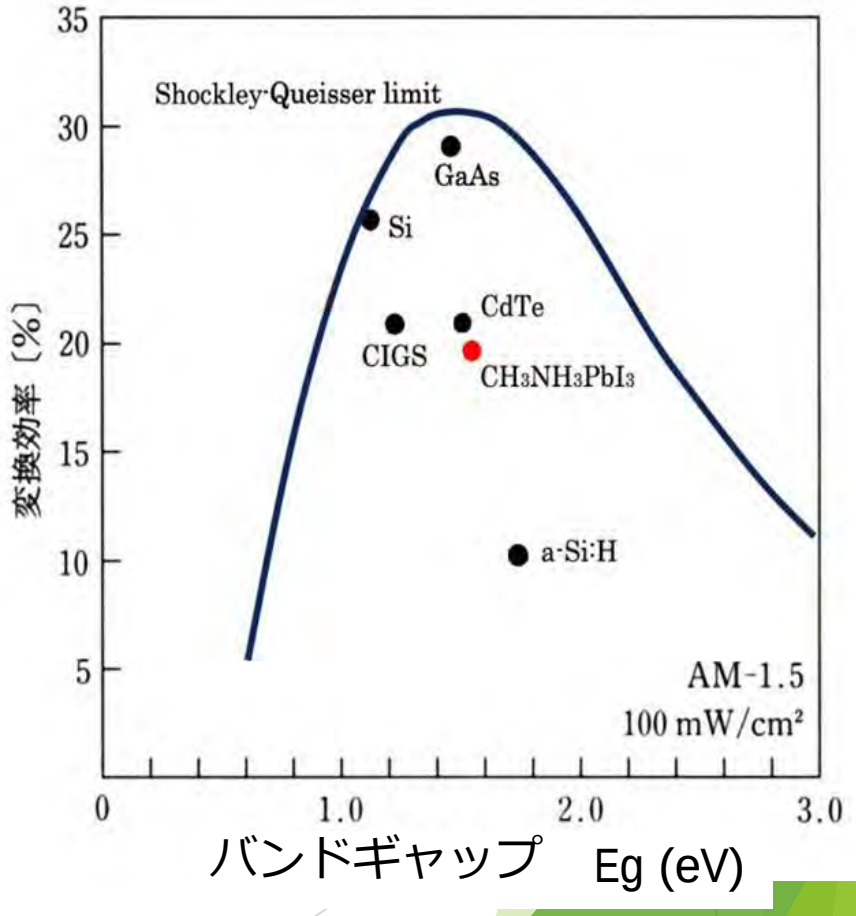


図 3・54 太陽電池の（a）等価回路と（b）I-V 特性

佐藤勝昭編著「応用物性」p.153

(f) 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「詳細釣合いの法則」によって理論的に予測したバンドギャップと変換効率の関係を表す曲線です。
- 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%をとることがわかります。
- 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*Isc*が低下します。
- 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。



(g) 太陽電池の材料

シリコン系

- 単結晶シリコン: 材料高コスト, 比較的高効率
- 多結晶シリコン: 材料低コスト, 中効率
- 薄膜アモルファスシリコン: 省資源, 劣化が問題
- 薄膜多結晶シリコン: 省資源, 中効率

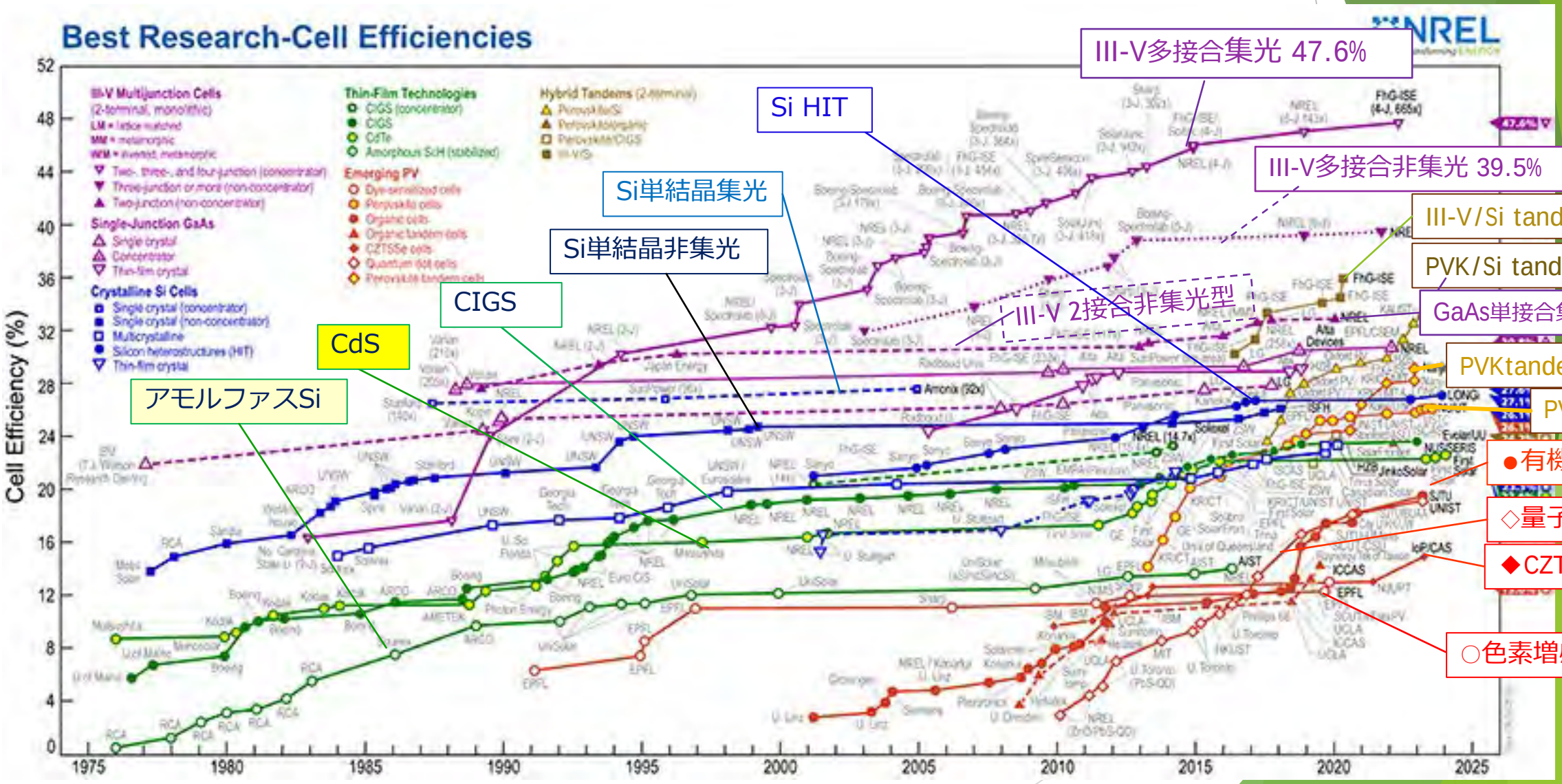
化合物系

- 単結晶GaAs: 超高効率, 高コスト, As含有→宇宙
- 薄膜多結晶CdTe: 高効率, 低コスト, Cd含有
- 薄膜多結晶$CuInSe_2$系: 高効率, 低コスト, Inの資源問題
- 有機無機ペロブスカイト：高効率,低コスト(安定性に難)

(b) 太陽電池変換効率の年変化

- 次ページの図は米国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す。
  - Si単結晶セルが最も普及していますが変換効率はあまり高くありません。日本で開発されたハイブリッド型(HIT)が27%の変換効率を示しています。
  - 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%を超える変換効率が実現しています。
  - 薄膜太陽電池としてはアモルファスSi、CdTe多結晶、CIGS多結晶が使われます。さらに資源に配慮したCZTS (Cu_2ZnSnS_4)多結晶が注目されています。
  - 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います。塗布型ということでSiとのタンデムが進展しています。

(h) 各種太陽電池の変換効率の推移(NREL)

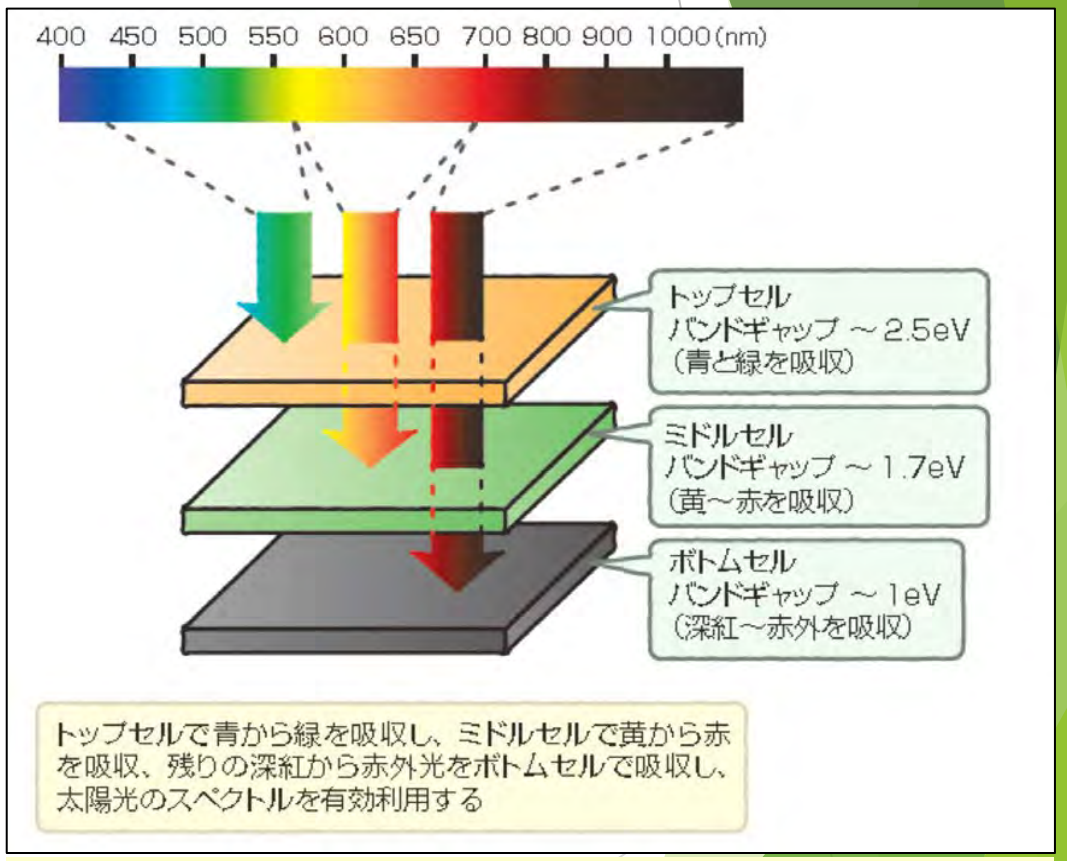


(i) 太陽電池の課題

- 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Cu_2ZnSnS_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

(j) 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Jsc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。



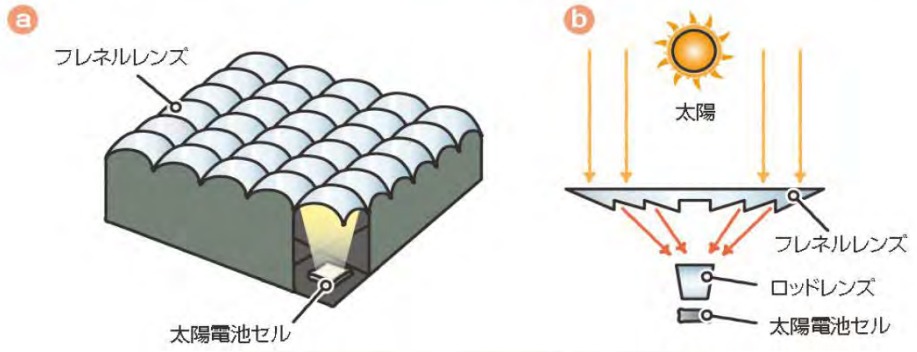
宇宙用に開発されたInGaP/InGaAs/Geの3接合太陽電池では、InGaPトップセルは660nm以下、InGaAsミドルセルは660～890nm、Geボトムセルは890～2000nmの波長領域の光を変換する。

佐藤勝昭：太陽電池のキホン(SBクリエイティブ,2011)p63

(k) 集光型太陽電池

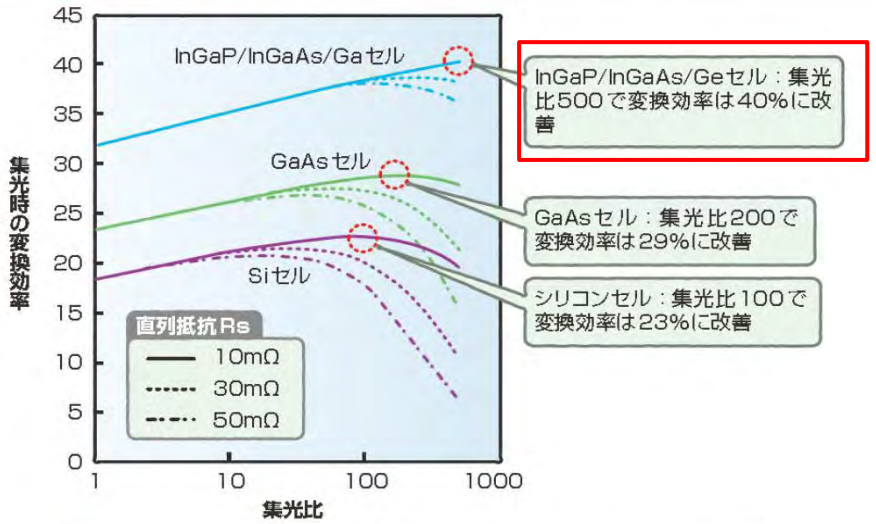
- 宇宙用に開発された複雑な構造のセルは、効率が高くても高コストなので、大面積の太陽電池モジュールとしては用いられない。しかし、安価なレンズや鏡で集光すれば小面積のセルでも十分な電力をつくれるので、宇宙用のセルを地上用に転用することができる。
- 集光した場合には、単位面積あたりの短絡電流は集光比に比例して増大し、開放電圧は集光比の対数に比例してゆっくり増大する。さらに、曲線因子も多少増大することが知られている。この結果、集光比とともに変換効率が改善される。

図1 フレネルレンズ集光型太陽電池の構成図



高価な高効率セルを小面積で使い、集光することで十分大きな変換効率を得ることができる

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



集光比を上げると、変換効率ははじめは増加するが、ある集光比で最大値をとったあとは減少する。直列抵抗が低いほど変換効率の最大値は大きくなる

出典：シャープ技報93(2005)49-53

佐藤勝昭：太陽電池のキホン(SBクリエイティブ,2011)p65

(I) 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位以内にない。
- CIGS（$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$）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Cu_2ZnSnS_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)	0.006
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

(m) 有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池

- 2012年に宮坂らは、有機- 無機ハイブリッド半導体であるハロゲン化金属ペロブスカイトの$CH_3NH_3PbI_3$を色素の代わりに使い色素増感太陽電池(DSS)で3.8%の変換効率を実現しました 。
- この材料の結晶構造は右図に示します。この物質は150K以下では斜方晶、以上で正方晶を経由して立方晶に近づきます。通常は擬立方晶として扱われます。
- その後、Grätzel,Parkらは溶液を固体化することにより、DSSとしては最高効率の9.7%の変換効率を得ました 。

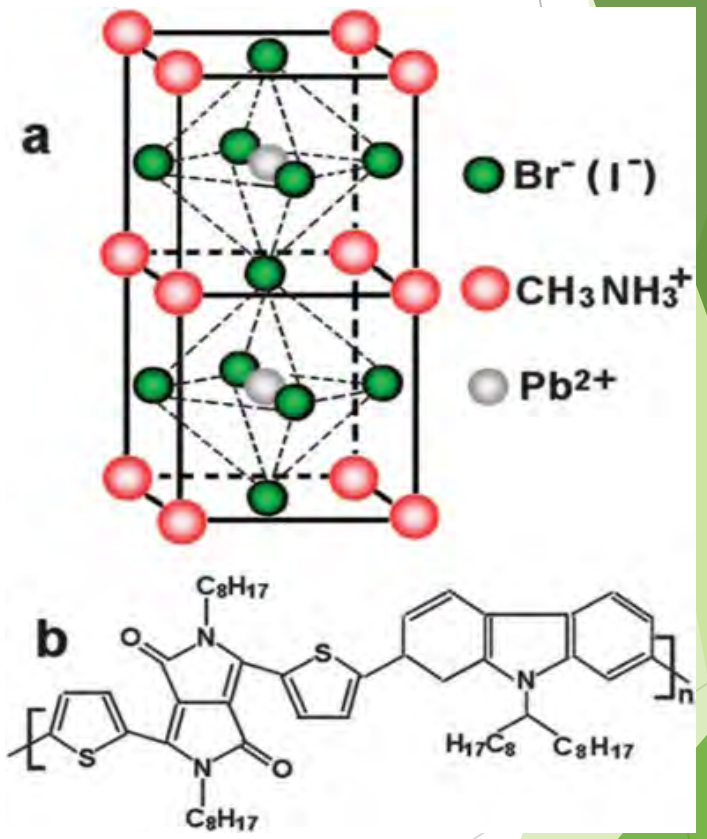


図. $CH_3NH_3PbI_3$の結晶構造

ペロブスカイト太陽電池

- さらに、Al_2O_3 層を足場に厚さ200nmのペロブスカイト結晶を形成し、下層にあるTiO_2の緻密層に光励起電子を伝達し、光電流として出力する太陽電池が作製され、10.9%の変換効率を得ました。
- 図は標準的な有機無機ペロブスカイト太陽電池の構造です。

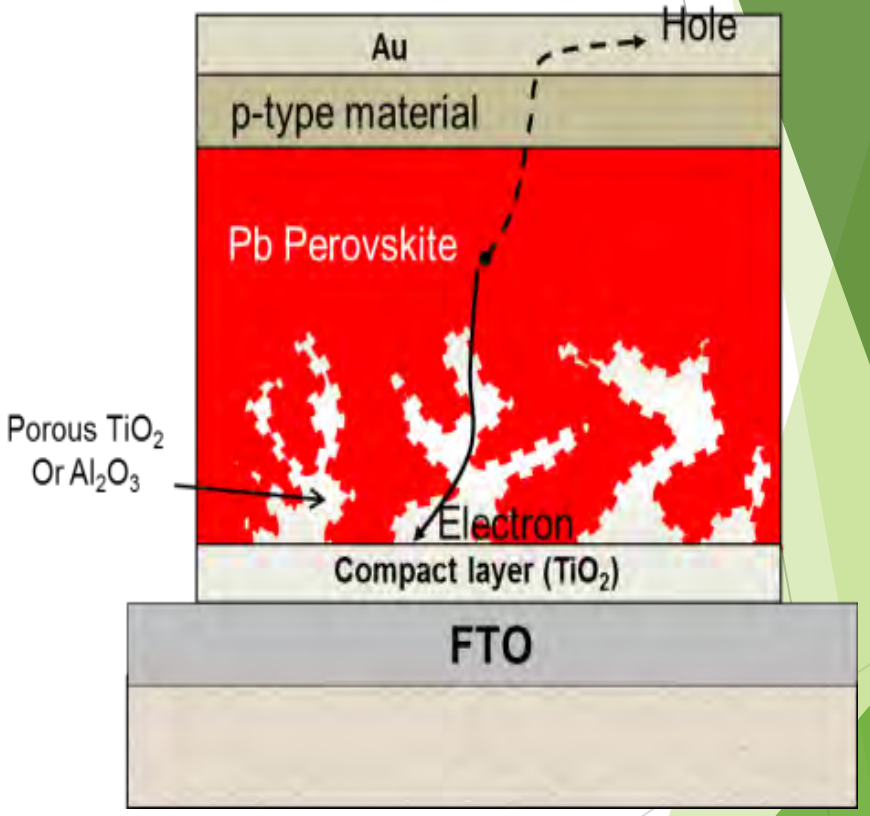


図. $CH_3NH_3PbI_3$太陽電池の構造

$CH_3NH_3PbI_3$のバンド構造

- 図は擬立方晶を仮定して密度汎関数法(DFT)で計算した$CH_3NH_3PbI_3$のバンド構造です。
- 価電子帯の頂きはPb 6s 軌道と I 5p軌道から構成され、伝導帯の底はPb6p軌道から成り立っています。有効質量はかなり小さくなっています。
- 理論的考察によると、メチルアンモニウム(CH_3NH_3)分子はバンド端付近の電子構造には重要な寄与をしません。
- バンド図からは、バンドギャップは逆格子のR点にあり、直接遷移型の普通の半導体であることが読み取れます。有機分子は、構造を安定化する働きをしていると考えられていますが、詳細な働きはわかってません。

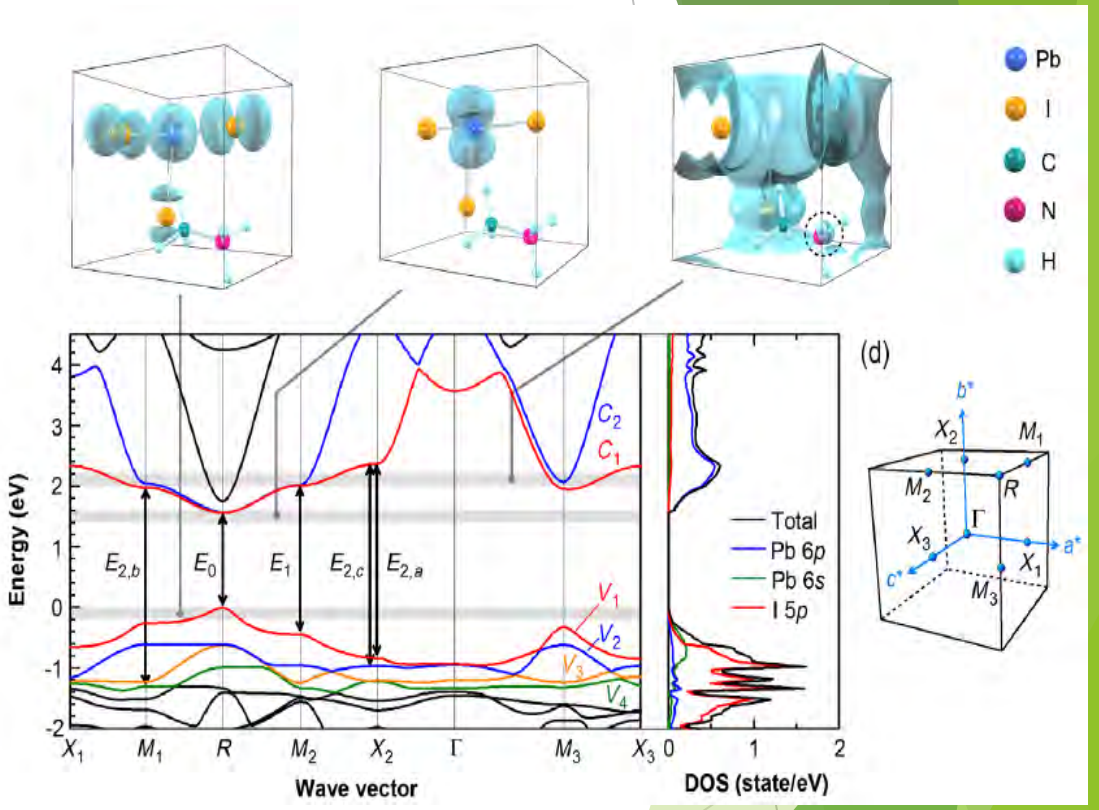
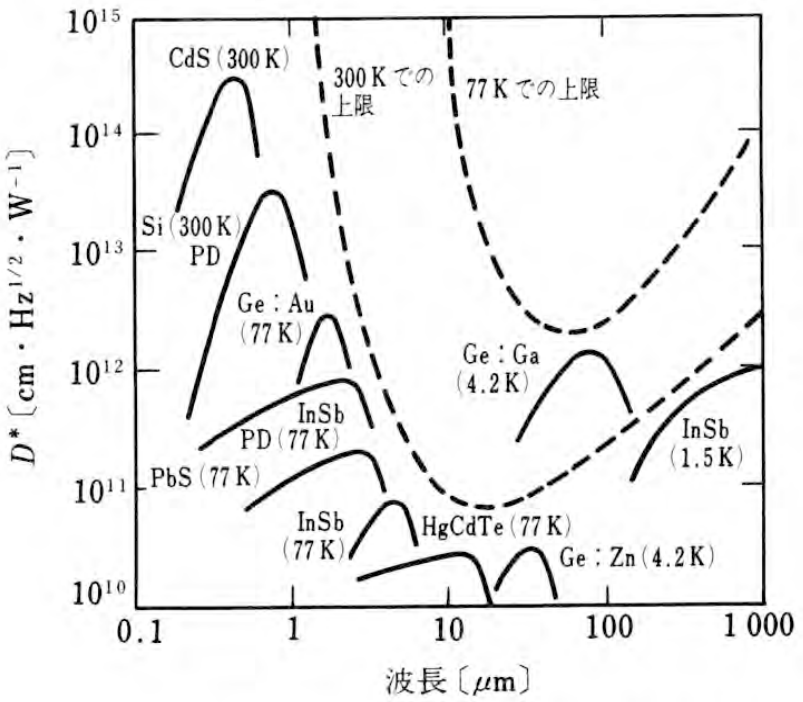


図. 擬立方構造を仮定して計算した$CH_3NH_3PbI_3$のバンド構造。E0～E2は光学誘電率の構造に寄与するバンホーブ特異点を表している。

1.2.2 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ます。
- 半導体の検出能$D^* = A^{1/2}\Delta f^{1/2}/NEP$ は図のように表わされ中赤外の波長10μm付近が極小になっています。
- 可視域の光センサーにはCdSの光導電素子が使われます。
- 光ファイバー通信用PDとしては、Siが0.4～1.1um、Geはが1～1.6um、InGaAsが0.9～1.7umで用いられます。
- 近～中赤外ではPbS光導電素子、InSbのPD(冷却型)が使われます。
- 中～遠赤外ではHgCdTe, Ge:Zn(冷却型)光導電素子が使われます。



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)

1.2.3 遠赤外(THz波)受光デバイスと材料

- 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ます。
- 熱型の検出器はTH z 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す。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です。
- 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以下と高速です。
- 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ります。
- 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ます。特に、グラフェン光ゲートセンサーによってD*=1.85×10^{11}cmHz$^{1/2}$/W(@77K)を達成すると共に、撮像素子の試作に成功しています。
(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
ゴーレイセル	～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
半導体ボロメータ	～10^{-14}	液体ヘリウム温度以下，応答速度遅い
半導体 HEB ボロメータ	～8.5×10^{-16}@4.2 K ～2×10^{-17}@2 K	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}@300 mK	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}@＜0.1 K	液体ヘリウム温度以下，応答速度遅い

萩行：応用物理第81巻第4号（2012）pp271-283

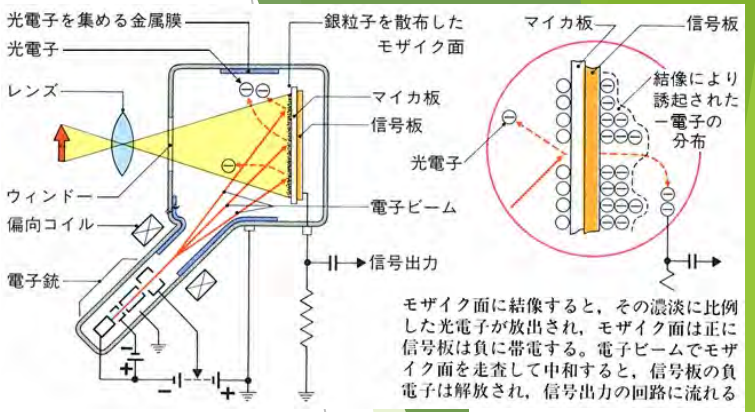
1.2.4 撮像管

- アイコノスコープ
  - 最初の電子走査式撮像管は1927年に米国で考案されました。1933年にアイコノスコープが発明されテレビに実用化されました。光電面にはAg粒子を散布したモザイク膜が用いられました。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します。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、電気信号が出力します。
- 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ました。光電面にはAg-Bi-O-Csメッシュが使われました。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ました。

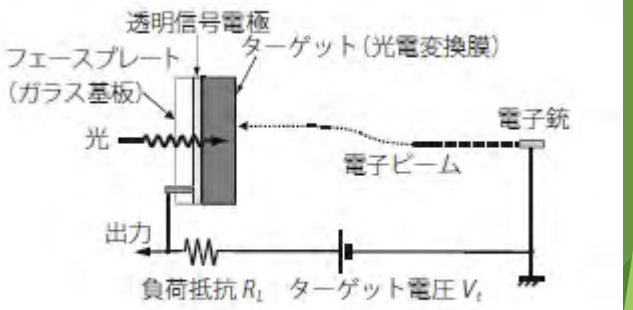
立谷秀夫：マルチアルカリ光電面を用いたイメージオルシコン；テレビ学誌 20,199（1966）

- 光導電型撮像管

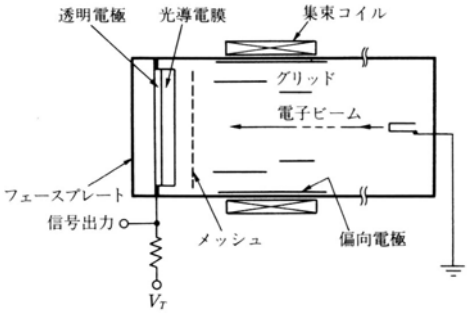
  ターゲット材料に光導電体を使用し光導電面に電荷を蓄積します。
  - ビジコン:光電面にSb_2S_3を使用。
  - プランビコン:ビジコンの光電面を酸化鉛 (PbO) としたもの。
  - サチコン:光電面はセレン砒素テルル（SeAsTe）
  - HARP：光電面はa-Se



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

1.2.5 固体撮像素子 CCDとCMOS

- 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す。
- 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SiO_2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ます。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ます。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ます。FTCCD，ITCCD, FITCCDなどのタイプがあります。
  - 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します。

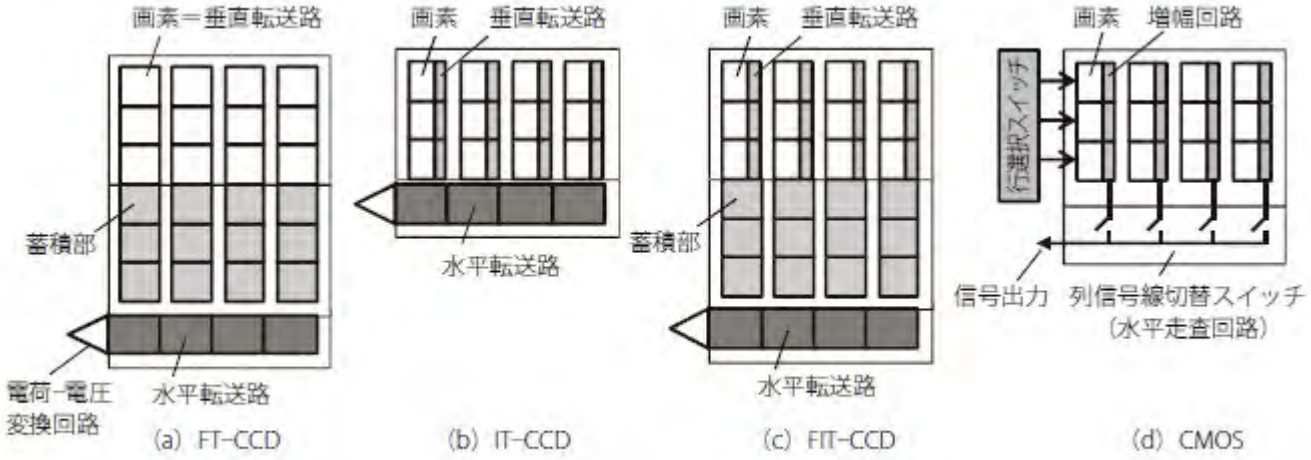
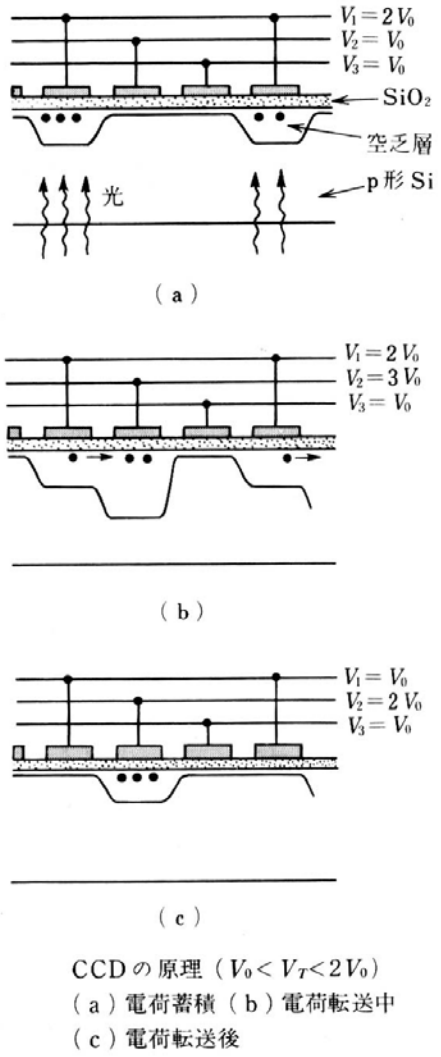


図２　固体撮像素子の構造　　島本洋：撮像素子の技術変遷；電学誌132，165（2012）



CCDの原理（$V_0 < V_T < 2V_0$）
（a）電荷蓄積（b）電荷転送中
（c）電荷転送後

佐藤勝昭編：応用物性 図3.58 p156 (1991)

CMOS形撮像素子

- CMOS イメージセンサ（CMOS Image Sensor, CIS）の基本構造を，図に示します。
  Si 基板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・正孔対が励起されます。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ます。
- 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)が置かれます。PDと周辺素子との組み合わせを，基本単位として画素と呼びます。
- 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ます。

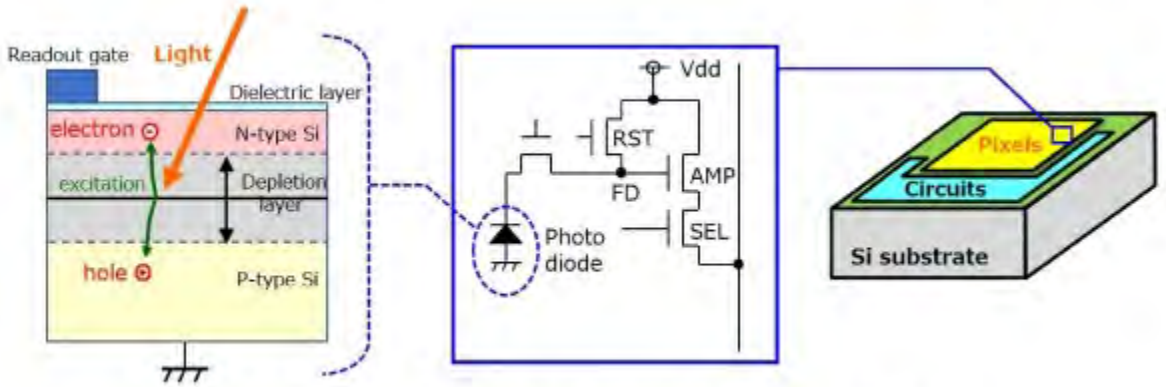


Fig. 1. (color online). A standard structure of CMOS image sensor.

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りますが，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ます。
- 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ります。
- 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ます。
- 画素ピッチの縮小に伴い，１画素当たりの受光量が減り，感度が低下します。
- 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のが難しくなります。

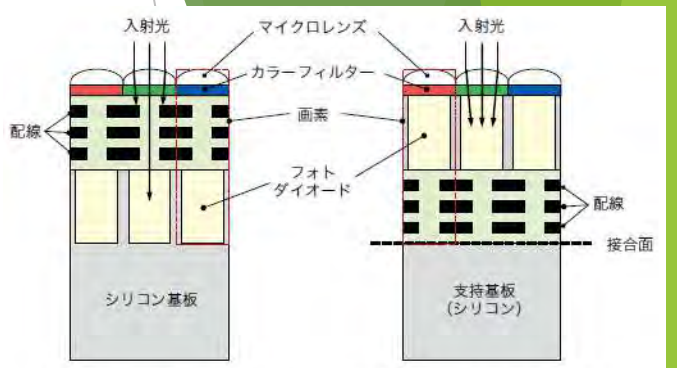
NHK技研R&D2019年3月号による

解決策

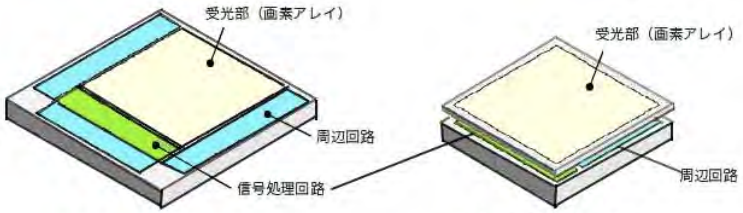
- **裏面照射型撮像デバイス**
  画素ピッチが小さくなるとなり，フォトダイオードの面積が減るとともに，入射光の一部が配線層に遮られてフォトダイオードに届く光量が減少するため、感度低下をもたらします。この問題を解決するために，（b）のように，デバイスの表裏を反転して，裏側から光を入射させる裏面照射型撮像デバイスが開発されました。

- **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す。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ました。

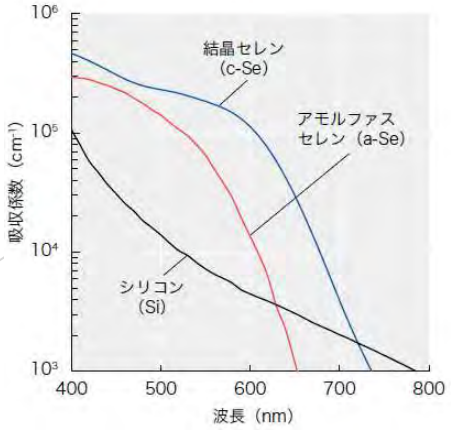
- **フォトダイオードの高感度化**
  結晶セレンc-Seは，可視光領域における光吸収係数が，一般的に用いられてきたシリコンと比較して１桁以上高いため，光電変換膜の膜厚を0.5μm以下まで薄くしても，入射してきた光を十分に吸収することができます。
  このため，低い印加電圧でも，膜内にはアバランシェ増倍に必要な強い電界を加えることが可能となり，信号読み出し回路の耐圧以下でアバランシェ増倍を実現できます。



(a) 従来の撮像デバイス　(b) 裏面照射型撮像デバイス



(a) 従来の撮像デバイス　(b) 積層型撮像デバイス



Ⅱ．発光現象の物理・デバイス・材料

2.1 発光現象の分類

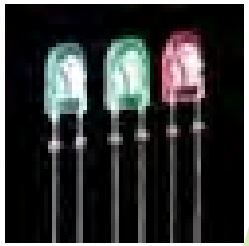
名称	励起手段	応用例
フォトルミネセンス	紫外～可視光	蛍光灯、プラズマディスプレイ、LEDランプ
電界エレクトロルミネセンス	電場	無機ELディスプレイ
注入エレクトロルミネセンス	キャリア注入	LED、OLED、LD
カソードルミネセンス	電子線	CRT(ブラウン管)、FED(電界放出ディスプレイ)
ケミカルルミネセンス	化学反応	ケミカルライト

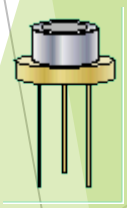
蛍光灯

PDP

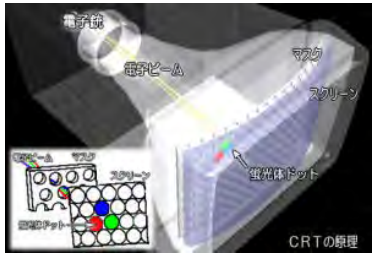
LEDランプ

無機ELD


LED

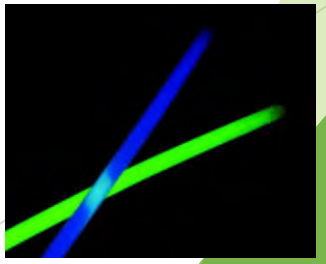

LD

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

発光に関与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　蛍光灯(橙), PDP(緑), EL(橙) 照明・ディスプレイ用蛍光体発光中心　(青) 照明・ディスプレイ用蛍光体発光中心　(赤) 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, 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)

(小林洋志「発光の物理」(朝倉書店,2000)

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

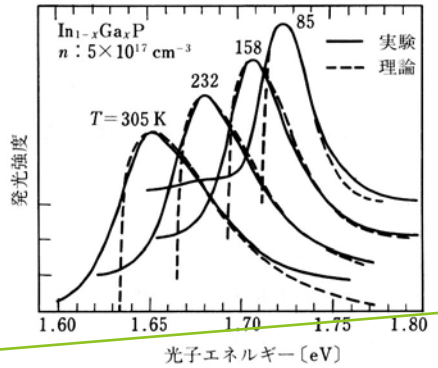


図 3・21　自由電子と自由正孔の直接再結合による発光スペクトル．温度の上昇とともに高エネルギー側の指数関数的なすそが顕著になる．

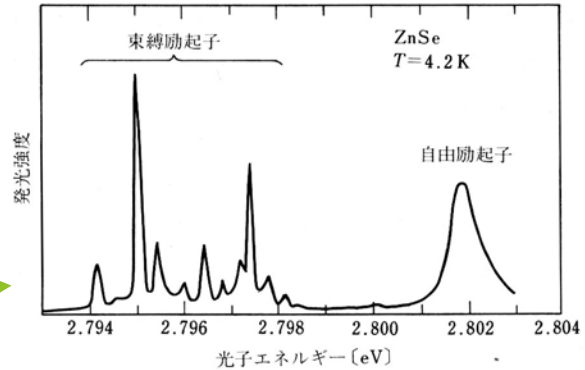


図 3・22　ZnSe結晶の励起子発光

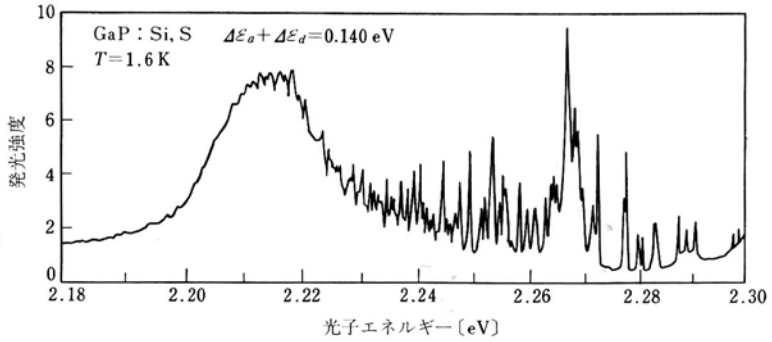


図 3・24　GaP 結晶中の Si アクセプタと S ドナーが関与した D-A ペア発光

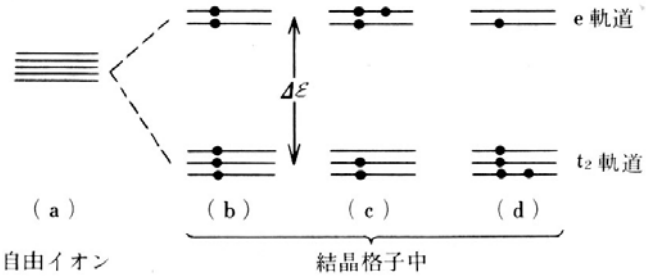


図 3・25　d 電子のエネルギー準位．（a）自由イオン．（b），（c），（d）は結晶格子中に置かれたイオン．同じ軌道に逆向きスピンの電子が2個入ると，クーロン反発力のためにエネルギーが高くなる．$\Delta\mathcal{E}$ があまり大きくないときには，（b）の電子配置が基底状態，（c），（d）などが励起状態である．

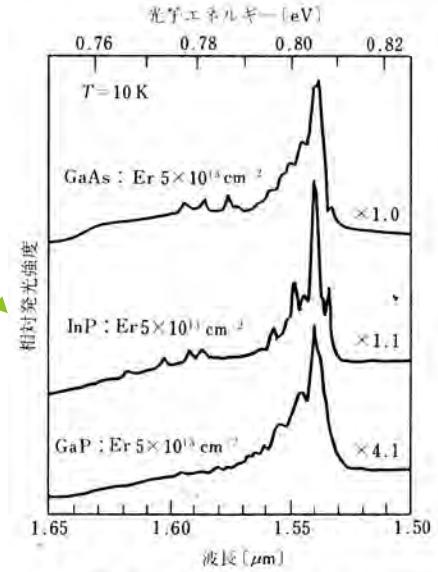


図 3・26　Er イオンを打ち込んだいろいろな半導体の発光スペクトル

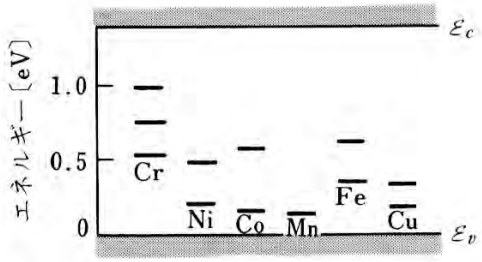
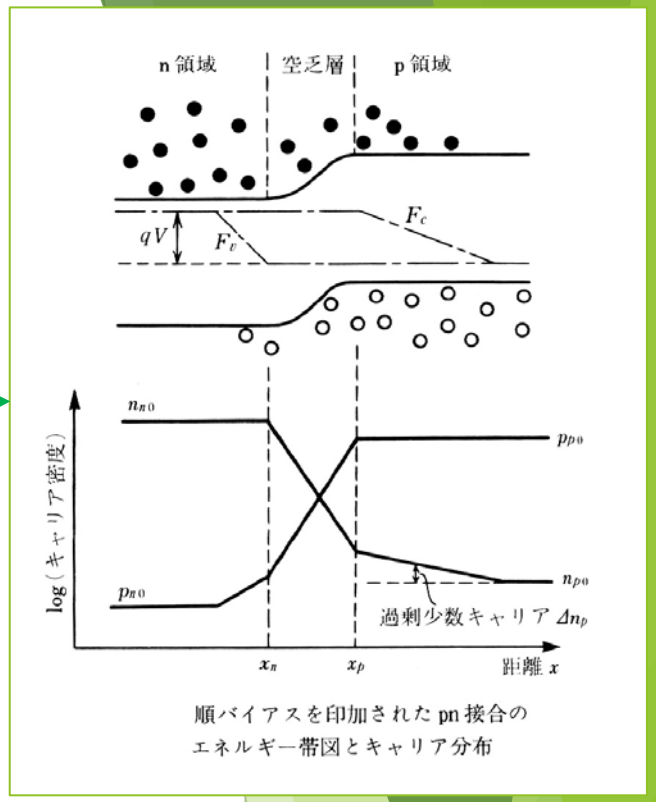


図 3・27　GaAs の禁制帯中に現れる遷移金属の準位

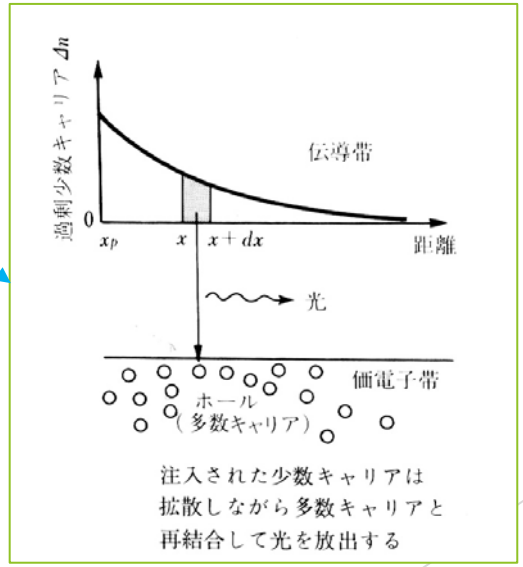
2.3.1 発光ダイオード(LED)
(a) LEDの仕組み

- 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ます。
- 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します。
- 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すから、可視光の発光を得るには、1.8eV以上のEgをもつ半導体材料が必要です。

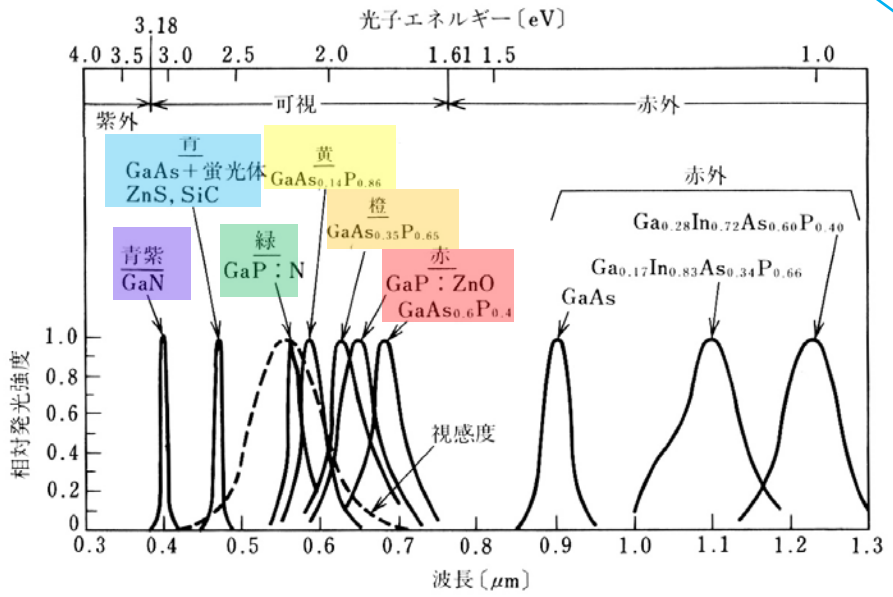


順バイアスを印加された pn 接合のエネルギー帯図とキャリア分布

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



注入された少数キャリアは拡散しながら多数キャリアと再結合して光を放出する



いろいろな発光ダイオードのスペクトル　佐藤勝昭編：応用物性 図3.58 p156 (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。このためドナーやアクセプターの準位が深く、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。

(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ませんでした。
- 1985年赤﨑勇博士は、天野浩博士の協力を得て、低温成長AlNバッファー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、後の伝導度制御、pn接合LEDにもつながりました。

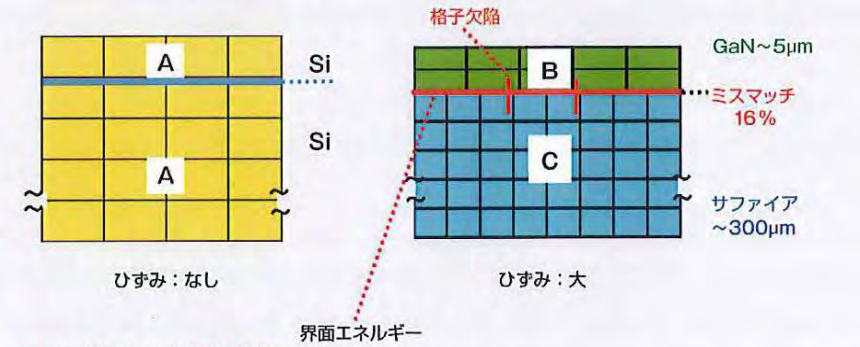


図5 エピタキシャル成長の模式図
左は、基板と同じ結晶を成長させる場合（ホモエピタキシャル成長）、右は、基板と異なる結晶を成長させる場合（ヘテロエピタキシャル成長）。

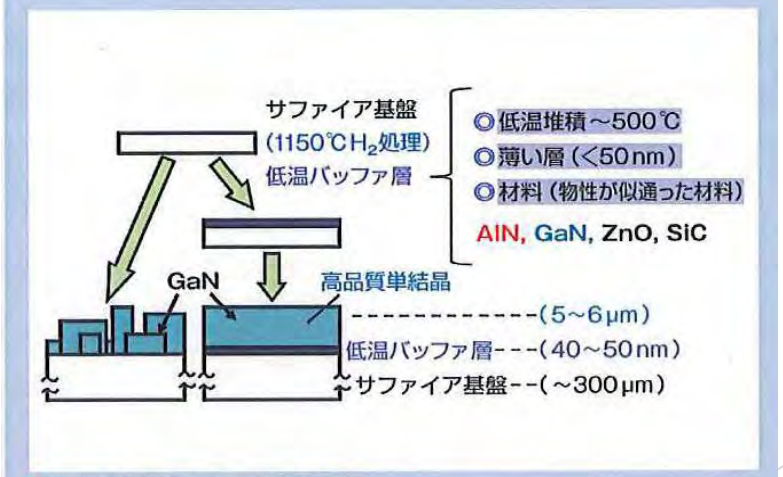


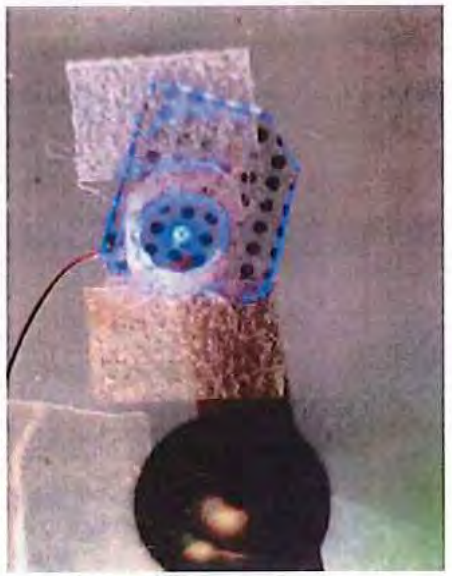
図6 低温堆積バッファ層技術の概要

図7 高品質GaN単結晶の創製

図は、科博の雑誌MiIsil No.1 2014による

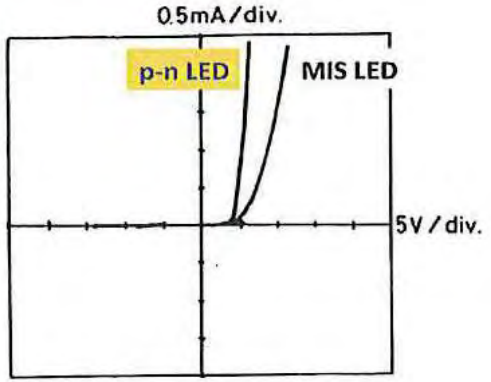
(c) 青色LED実現のブレークスルー (2)

- 赤﨑博士らは「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}～$10^{15}cm^{-3}$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、低温成長バッファー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添加を試みました。
- 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ました。
- 1989年になりMgドープした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を実現しました 。



サファイア基板上のGaN

写真の黒い点がpn接合型青色LED。中央の1つのLEDのみに電流を流して発光させている。



GaN LEDの電流ー電圧特性

pn接合型青色LED(左)の特性は理論どおり。一方、MIS型（右）は立ち上り電圧が高く、また、ばらつきが大きい。

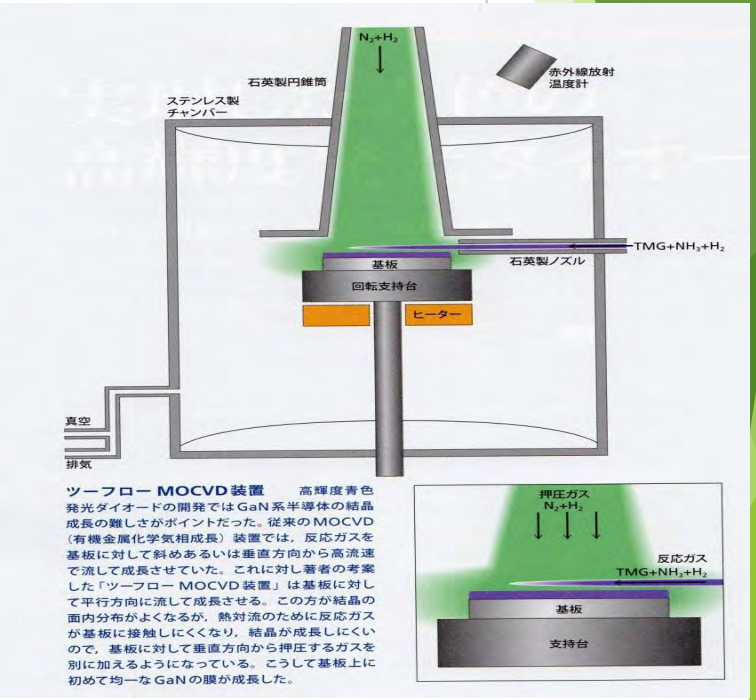
図8 GaN pn接合型青色発光ダイオードの実現

図は、科博の雑誌MiIsiI No.1 2014による

(d) 青色LED実現のブレークスルー (3)

中村修二博士

- 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バッファー層を用いGaNの高品質結晶成長法を確立しました 。
- 中村博士が得たGaN結晶の発光特性は赤﨑博士のGaNより圧倒的に優れていました。
- 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ました 。
- 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の販売を開始しました。

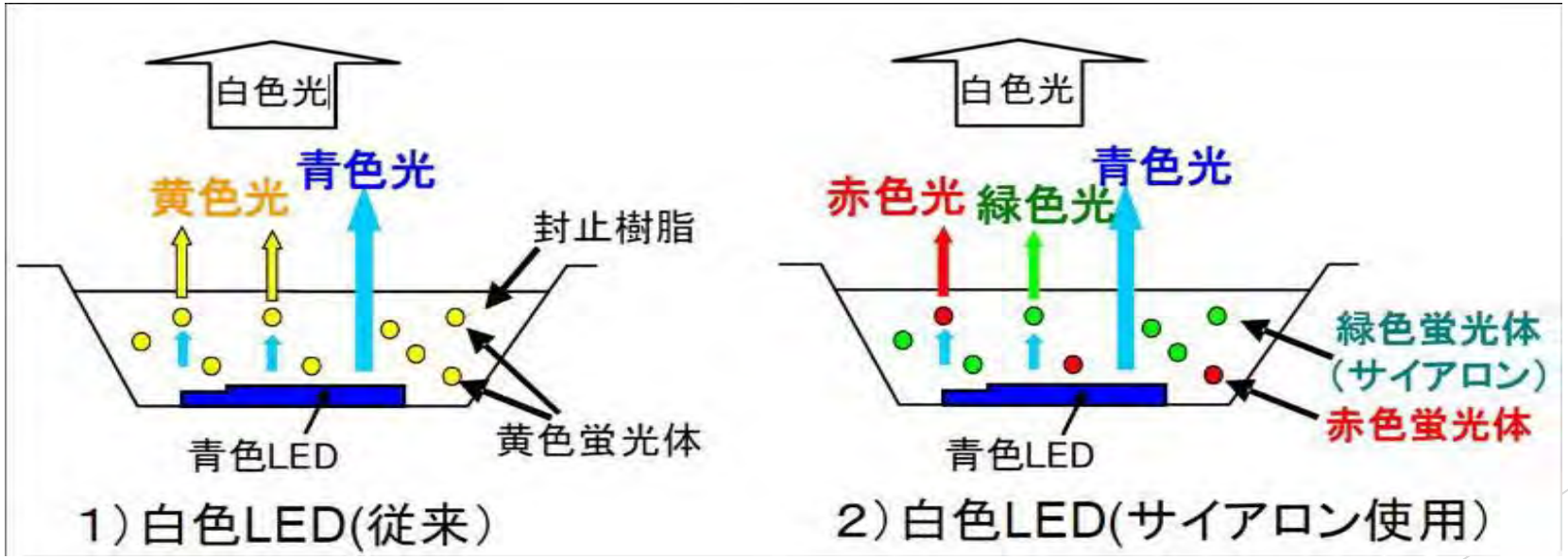


図は日経サイエンス2014年12号p22より

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

(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ます。
- 将来は、RGB3色のLEDによる白色が主流になるでしょう。



(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$(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$が挙げられます．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ますが、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ます．
- 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ります．
- 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ます。
- $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$(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します．
- 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します。 β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= 0.3~1.4))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します。

戸田健司: 白色LED用蛍光体; 光学 38 [3] 132-137 (2009)ほかによる

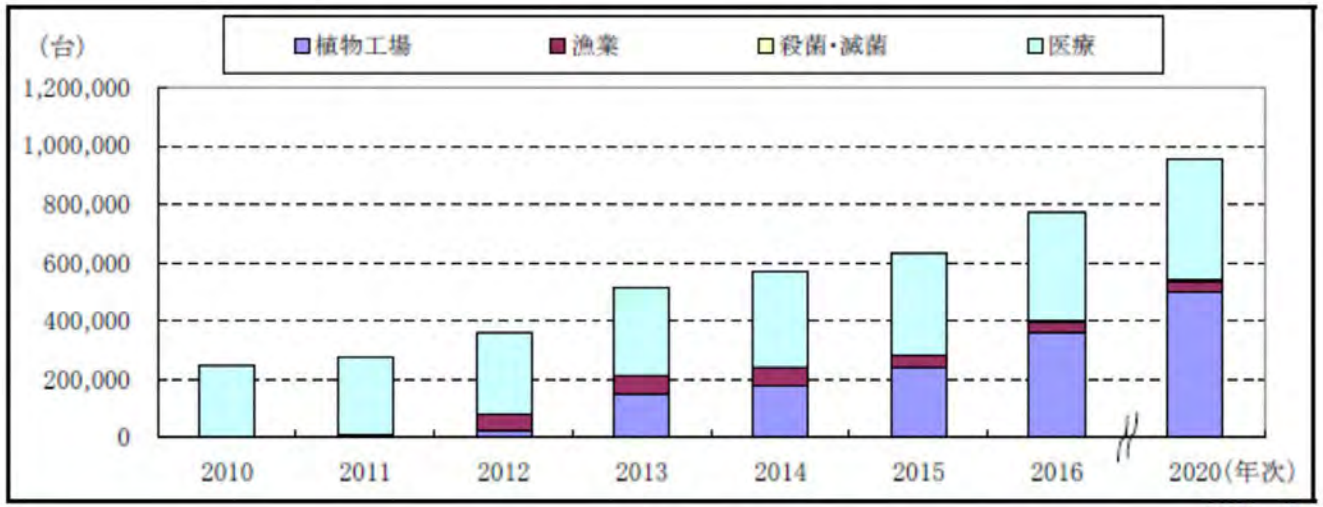
(g) LED照明の利点と課題

- 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

(h) 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**



(単位:台)

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　　【富士キメラ総研推定】

天野：LED産業の今後の可能性　http://fpcj.jp/wp/wp-content/uploads/2015/01/47f5a91d00a662832d0403561debff90.pdf

・深紫外LEDの開発

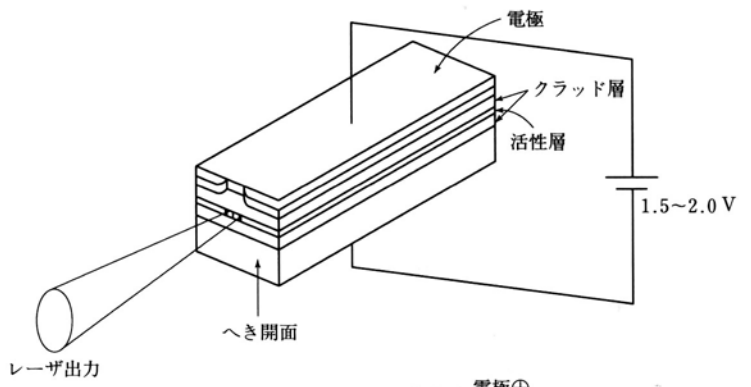
- UV-A（λ>315nm）
  - 光触媒と併用による空気清浄
  - 紫外線印刷
- UV-B（280nm<λ<315nm）
  - 皮膚病治療
  - DNA解析
- UV-C（λ<280nm）
  - 殺菌/滅菌
  - 水質汚染センサー

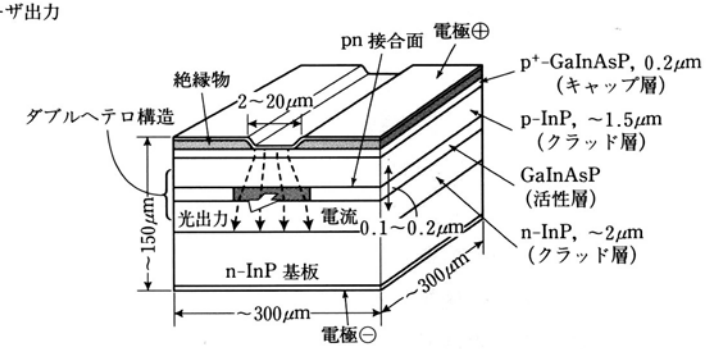
- 水俣条約による水銀規制
  - 2020年までに水銀含有製品の製造・輸出・輸入を禁止
  - 電池・スイッチ・リレー・蛍光灯・水銀灯
  - 深紫外LEDの需要増

日機装のHP
http://www.nikkiso.co.jp/products/technology/data/technology/technology01.pdf

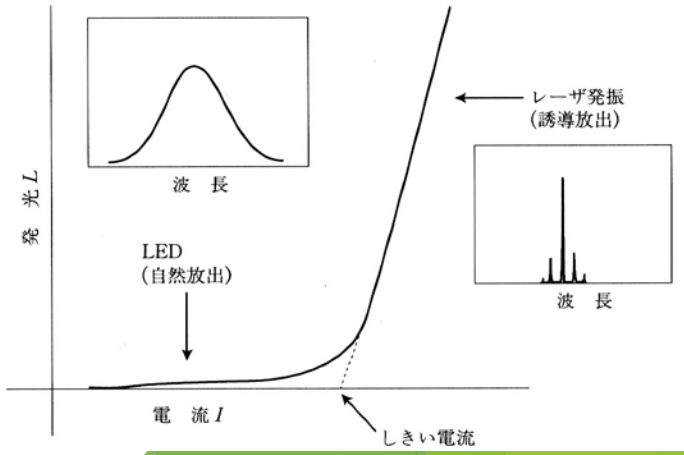
2.3.2 半導体レーザダイオード(LD)

- LDは1962年に米国GEのHallによって開発。GaAsホモpn接合、低温、パルス動作しました。
- 1972年、Bell研の林らが、ダブルヘテロ(DH)構造を用い室温連続動作に成功しました
- 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を用いています。
- 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ります。
- 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ます。





$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$/InP レーザの概略図



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
  ＴＦＴ (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　$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$,　YGdBO3: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：$SrTiO_3$:Pr, 緑：$Zn(Ga,Al)_2O_4$:Mn, 青：Y_2SiO_5: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：Y_2O_2S:Eu (Eu^{3+}($4f^6$)のf-f遷移 $^5D_3 \rightarrow {}^7F_0$による発光)
- 緑：ZnS:Cu,Al (Cuアクセプタ・Alドナー対発光)
- 青：ZnS:Ag (S空孔・Agアクセプタ対発光)

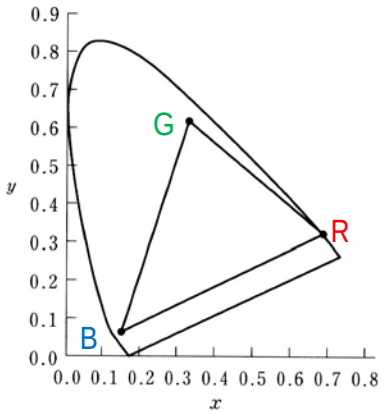
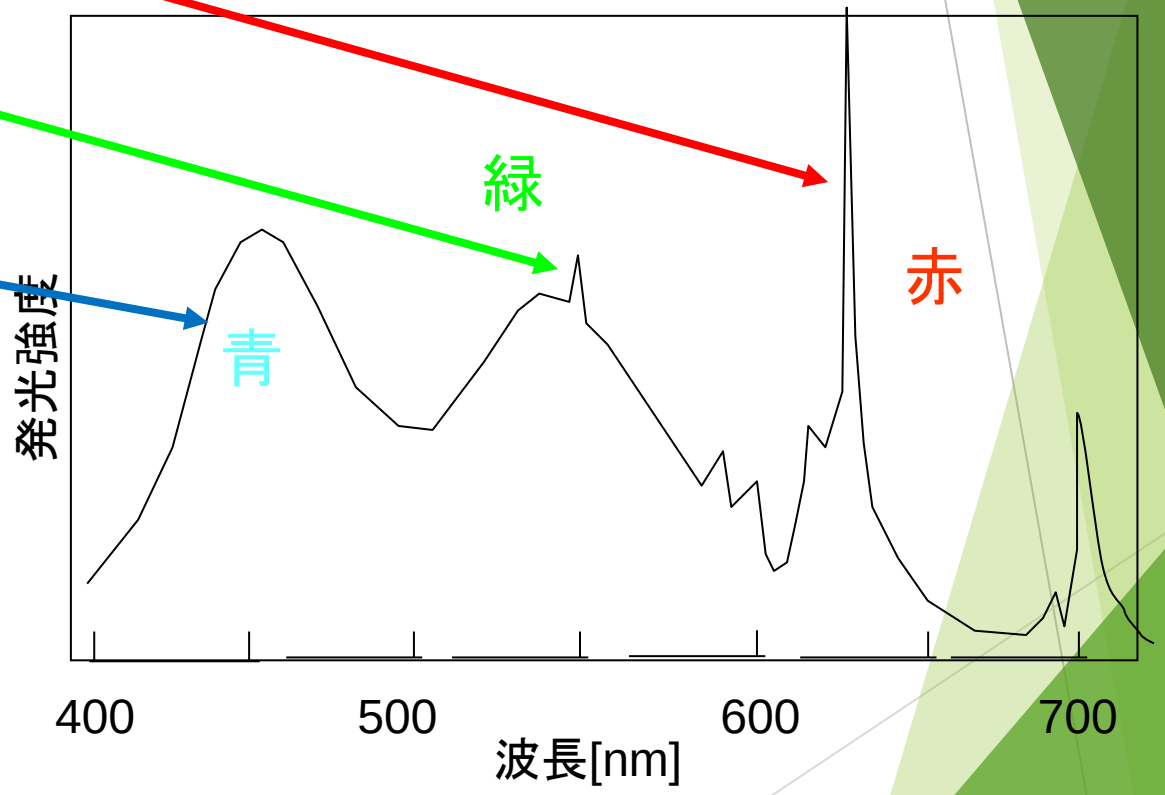


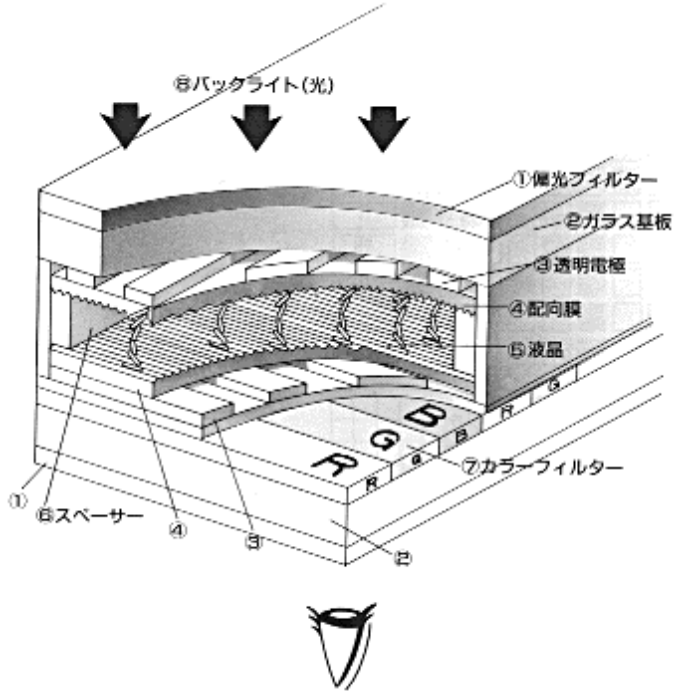
図 4.5　CIE 色度座標図
図中の R, G, B はカラー陰極線管用蛍光体の色度座標値を示す.



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$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, **緑**は$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, **赤**はYGdBO3:$Eu^{3+}$が使われる。

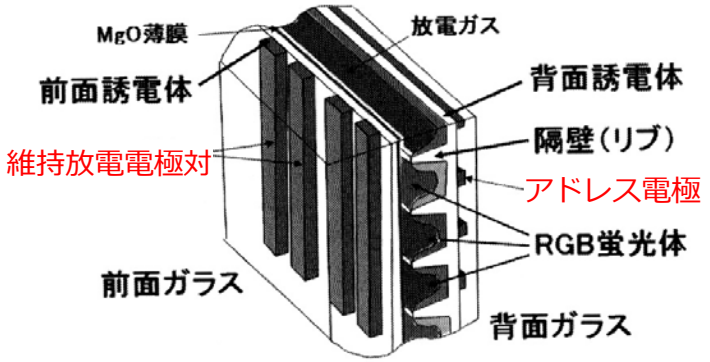


図 9.4.2　AC 型 PDP の基本的な構造。

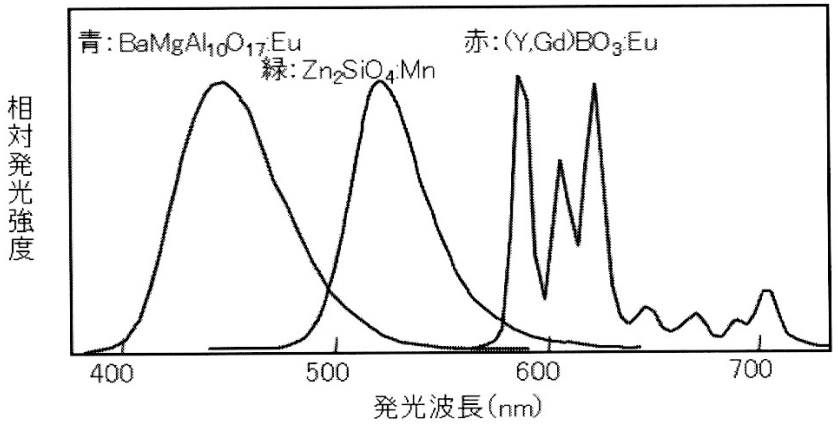
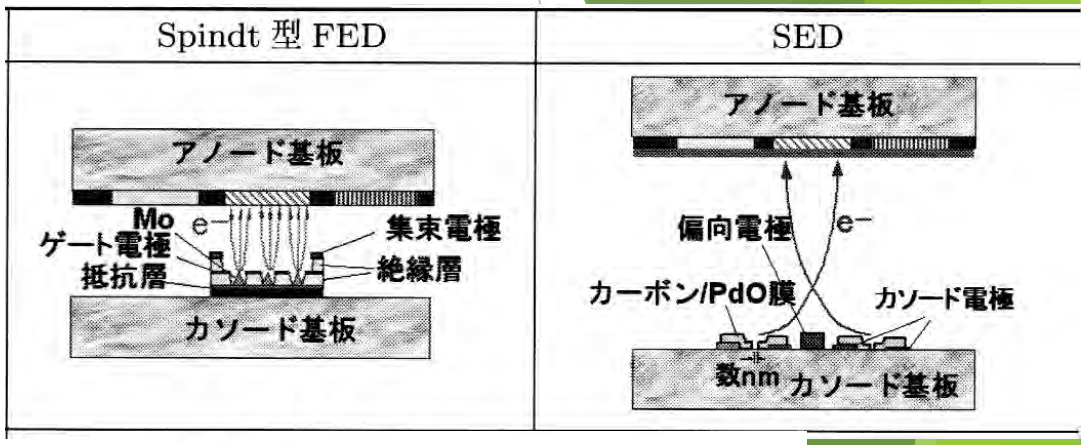


図 9.4.6　代表的な PDP 用蛍光体の発光スペクトル。

小林洋志監修「発光と受光の物理と応用」(培風館2008)第９章

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/m^2, 消費電力20Wを達成している。
- キャ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/m^2, 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：Y_2SiO_5:Ce、緑：$Zn(Ga,Al)_2O_4$:Mn, 赤：$SrTiO_3$:Prなどが使われている。図のCIE色度図参照



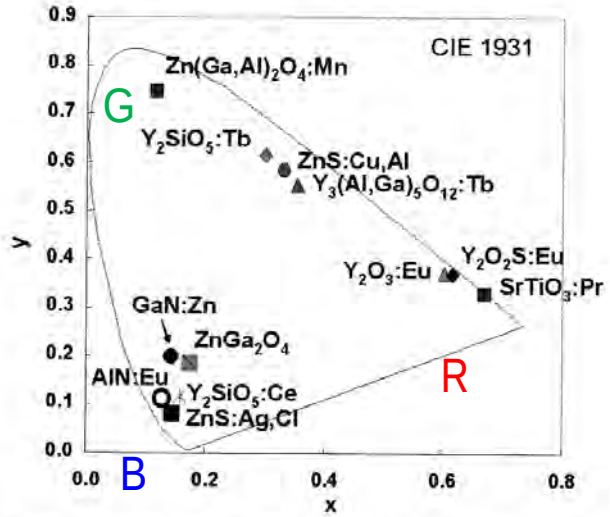


図 9.5.3　FED 用として研究されている蛍光体の CIE 色度図。

小林洋志監修「発光と受光の物理と応用」(培風館2008)第９章

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ます。
- 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・大容量になりました。
- 情報の記録はHDDが主流だが記録密度の限界が来てい ま す。これを打破するために光アシスト記録が検討されています。
- 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ます。
- ホログラフィックメモリも検討されています。

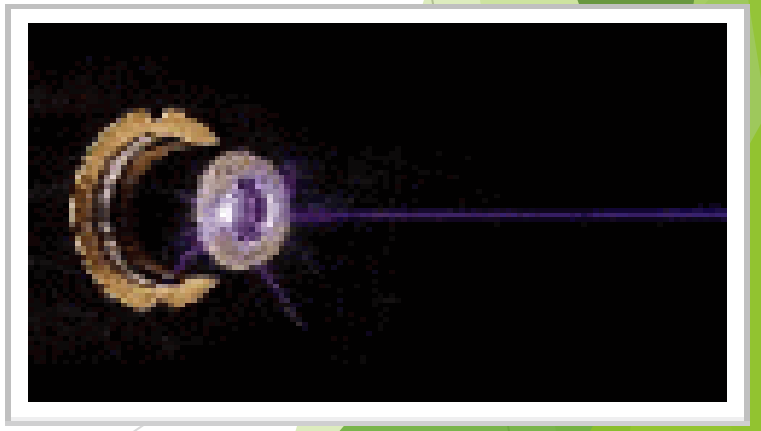
情報爆発（2025年には160ZBに）

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

光通信要素技術(1)
(a)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。



(b)半導体レーザーの材料

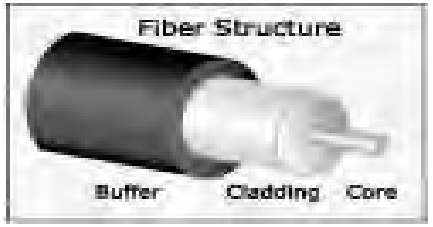
- 光通信帯用：1.5μm;GaInAsSb, InGaAsP
- CD用：780nm　GaAs
- DVD用：650nm GaAlAs MQW
- 次世代DVD用：405nm InGaN

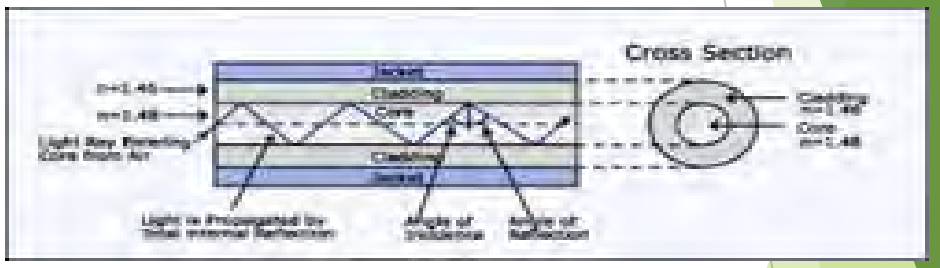
バルク基板にMOVPE、MBEなど気相成長によって薄膜をエピタキシャル成長している。

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

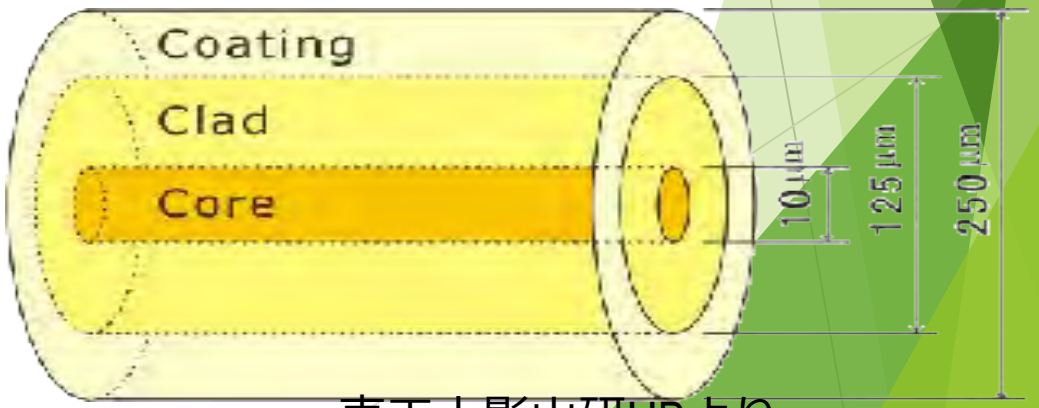
光通信要素技術(2)
(a)光ファイバー

- 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。





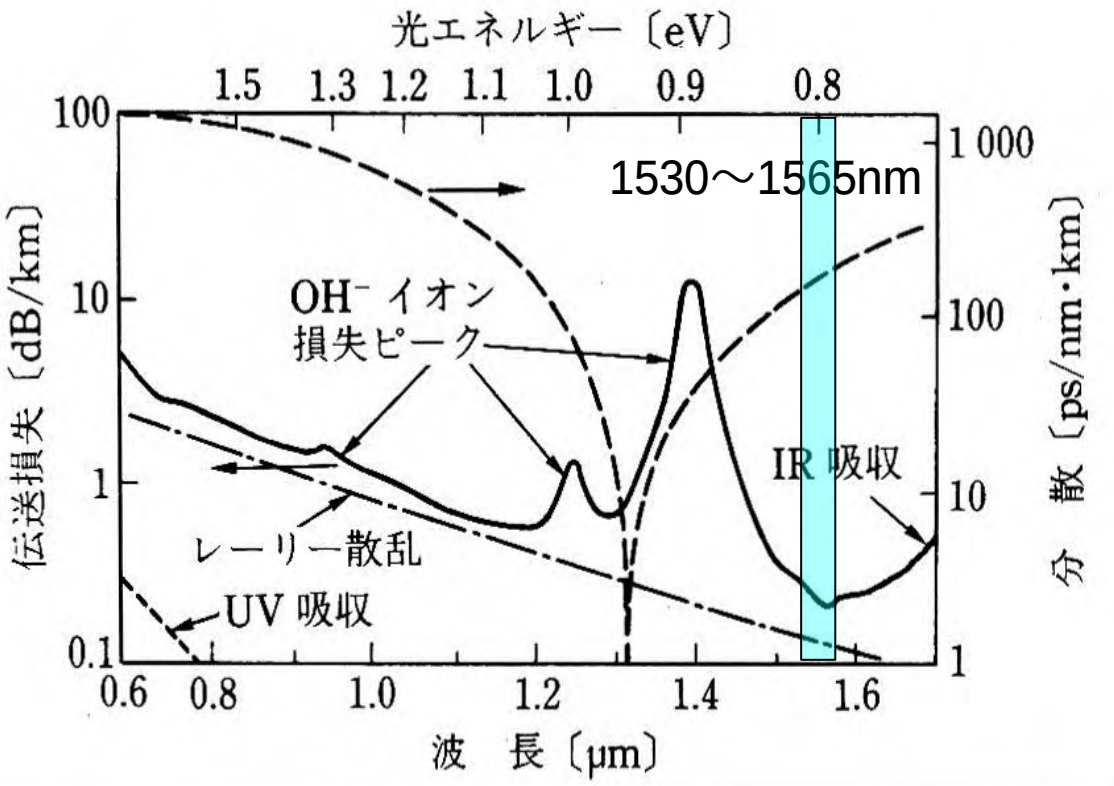
http://www.miragesofttech.com/ofc.htm



東工大影山研HPより

(b) 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。
- 1.4μm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

佐藤・越田：応用電子物性工学（コロナ社、１９８９）

光通信要素技術(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。
- 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。

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るので、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。

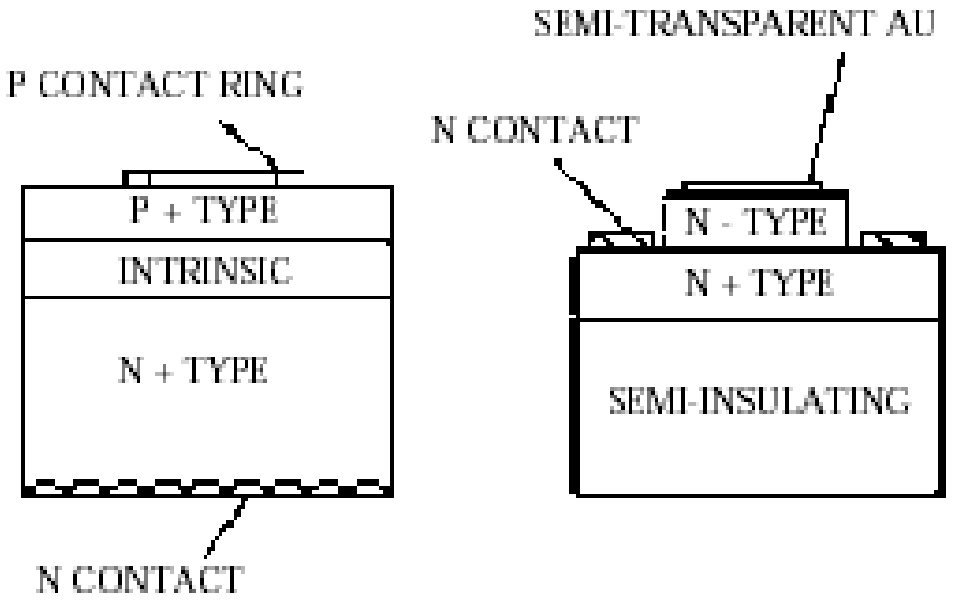
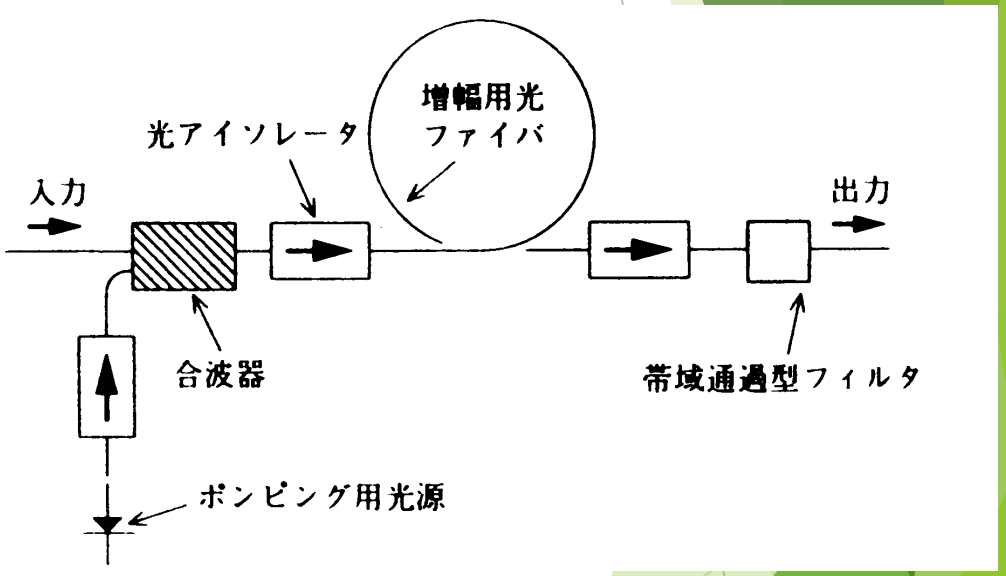


FIGURE 1: The high-field region is the intrinsic layer in the p-i-n photodiode (left) and the n-region in the Schottky photodiode (right).

光通信要素技術(4)
光中継:ファイバーアンプ

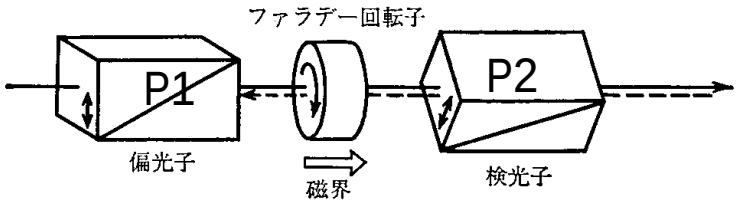
- 光ファイバー中の光信号が100km程度の距離を伝搬すると、20dB（1/100）減衰します。これをもとの強さに戻すために光ファイバーアンプと呼ばれる光増幅器が使われています。
- 光増幅器(EDFA)は、エルビウム(Er)イオンをドープした光ファイバー（EDF:Erbium Doped Fiber）と励起レーザーから構成されており、励起光といわれる強いレーザーと減衰した信号光を同時にEDF中に入れることによって、Erイオンの誘導増幅作用により励起光のエネルギーを利用して信号光を増幅することができます。



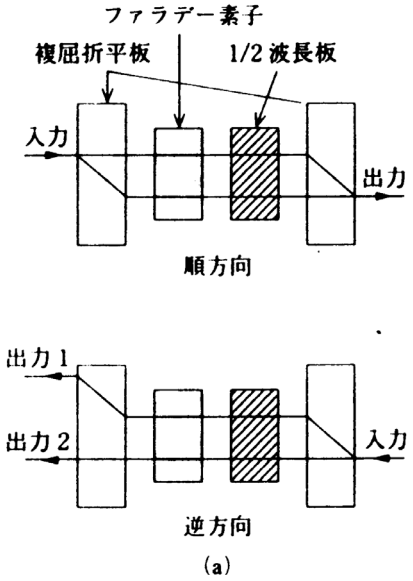
旭硝子の
HPhttp://www.agc.co.jp/news/2000/0620.htmlより

光通信要素技術(4)
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します。
- 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です。
- 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で阻止されます



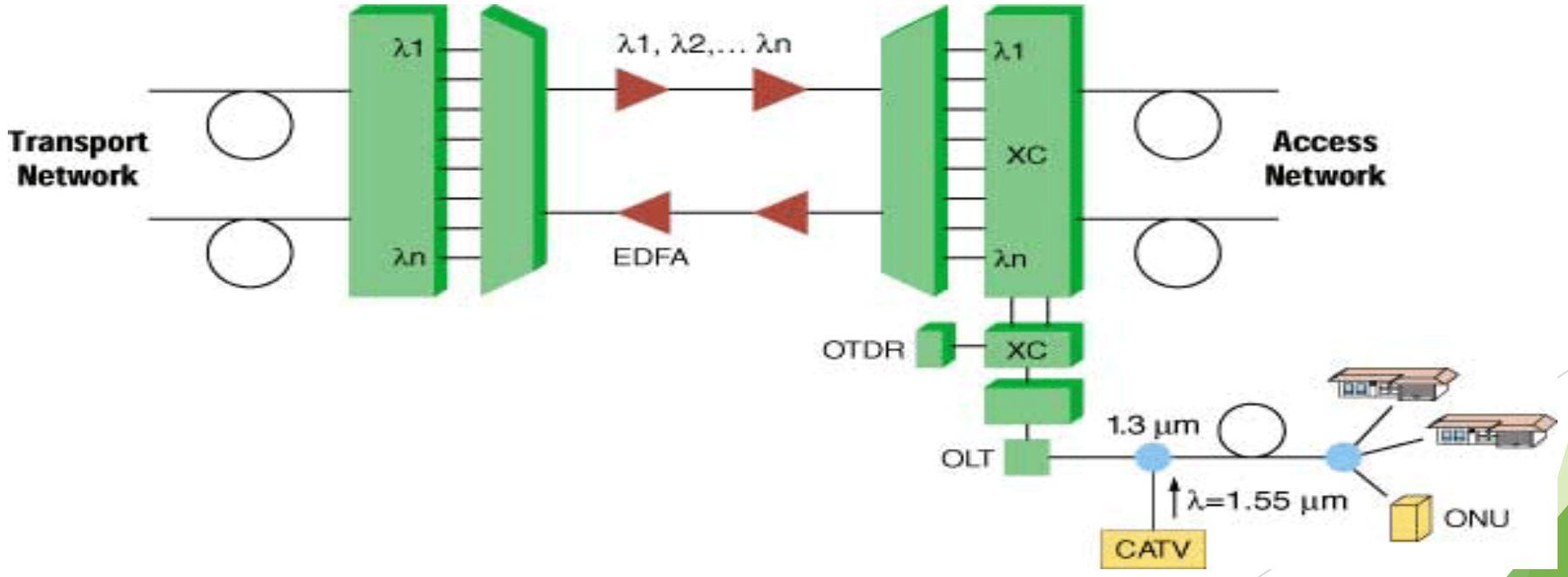
偏光依存型アイソレータ



偏光無依存型アイソレータ

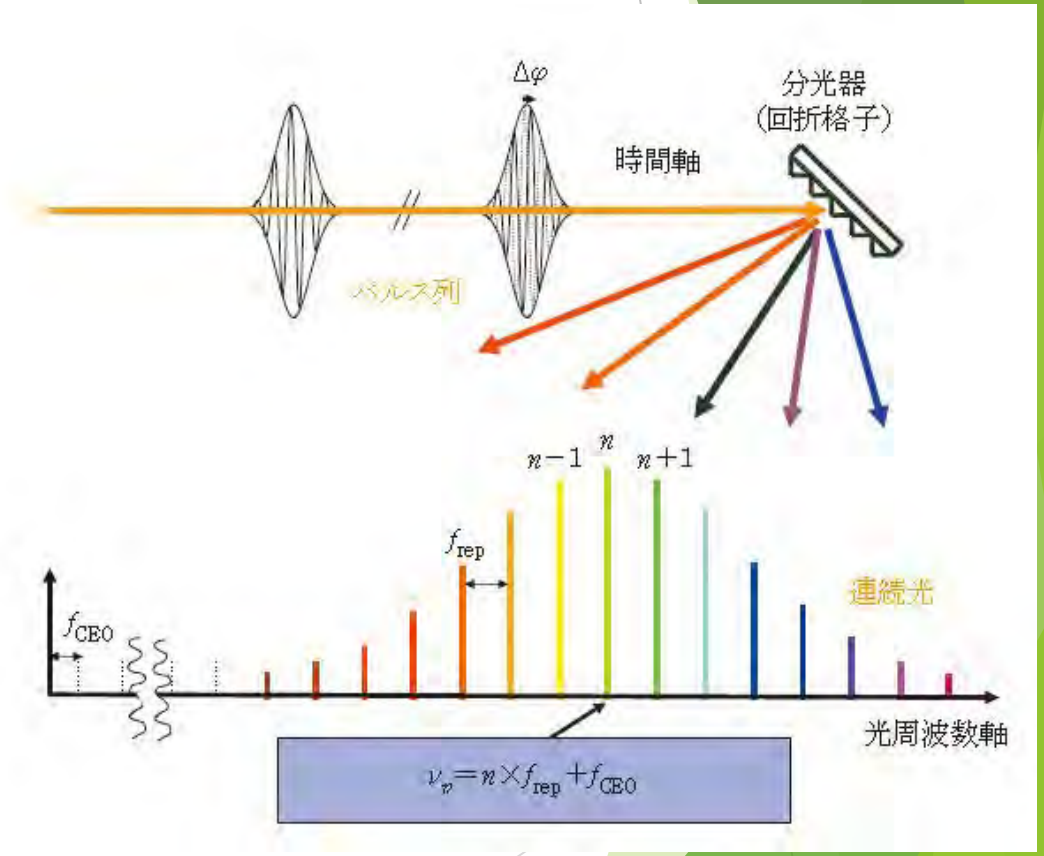
光通信要素技術(5)
波長多重(WDM=wavelength division multiplexing)

- 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ます。
- 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ます。



光通信要素技術(6)
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)と呼ばれます。
- 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ます。
- 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ます。
- 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」の技術にも結びつきました。



応用物理第84 巻第1号(2015)pp.30-36

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遙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

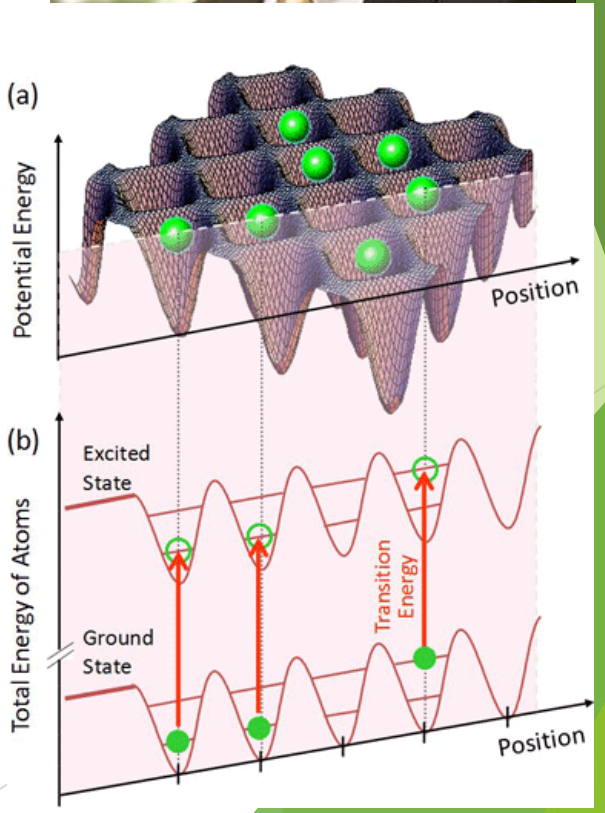
原子の熱運動を極限まで小さくするために、レーザを用いて原子の運動エネルギーを絶対０度（摂氏－273.15℃）に近い温度まで冷却する技術を開発した。狭線幅レーザー冷却法と呼ばれています。

(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

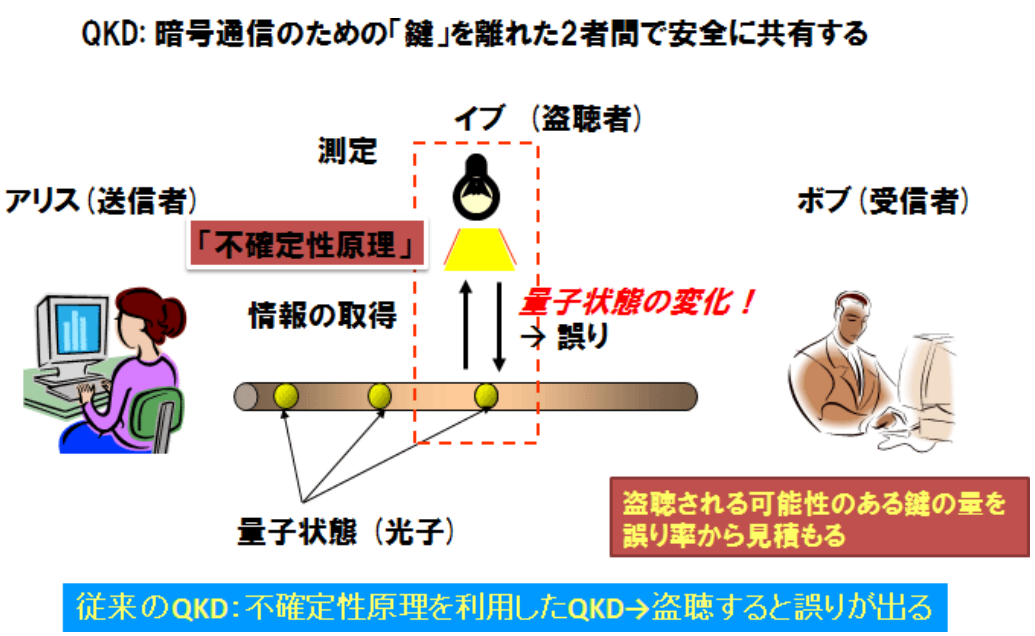
。

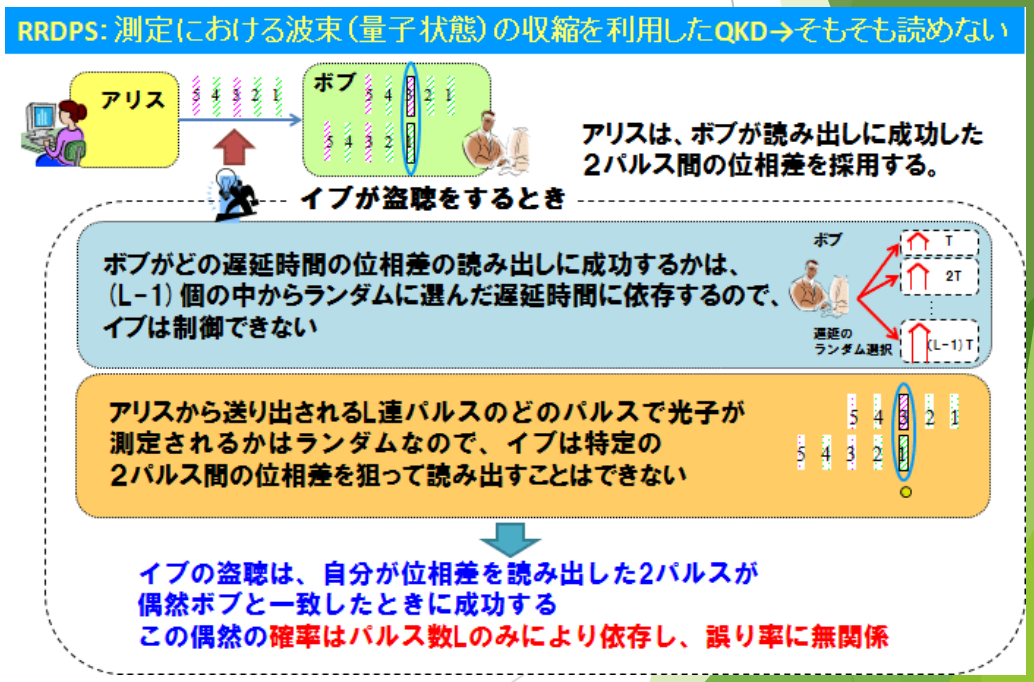
ERATO 香取創造時空間プロジェクト



2.5.3 量子光通信

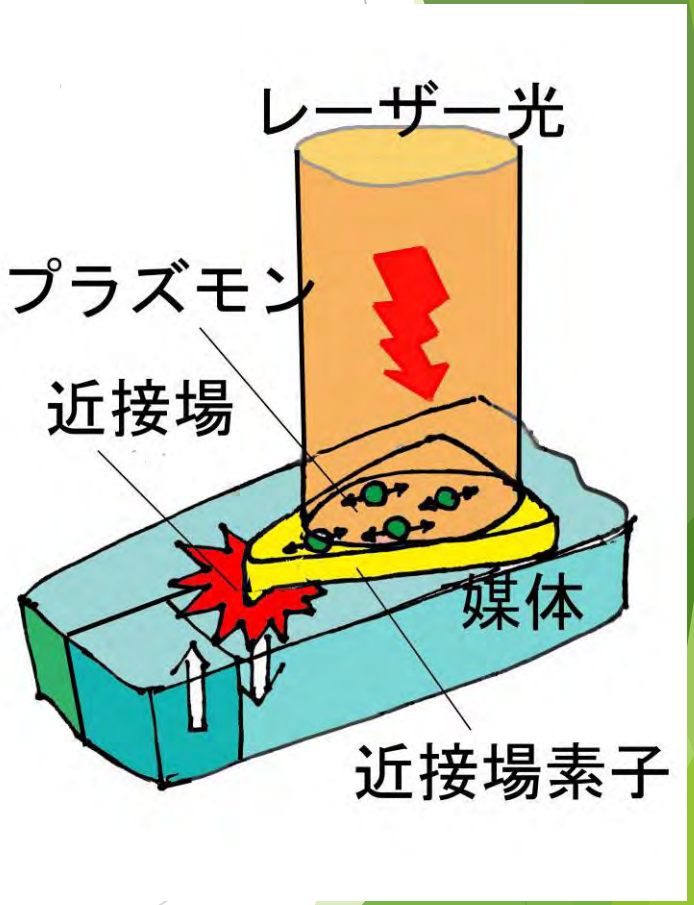
- 従来の量子鍵：不確定性原理を利用
  盗聴すると誤りが出る。
- 新しい量子通信：量子状態の収縮を利用





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きません。
- 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/in^{2}まで到達しましたが、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ます。
- 面記録密度を2Tb/in^{2}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りませんが、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ます。
- そこで、記録の際に、レーザ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）です。
- 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。



おわりに

- この講義では、光電変換の科学と題して、光と電気の相互変換に焦点をあて、使われる材料の物性と機能について述べました。
- 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材料とその機能について述べました。
- 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材料について概説しました。
- 光エネルギーと電気エネルギーの相互変換の科学に興味を持っていただければ幸いです。