螢 光 現 象

東京芝浦電気株式会社総合研究所

前 田 敬 二

1. 固体の螢光現象

螢光現象は広い意味では温度輻射以外のすべての発光現象をいうので、その範囲はきわめて広い。しかし、ここでは気体、液体や螢光染料、塗料などの有機物などは別に、結晶性無機化合物の可視部を中心とした発光現象について述べることにする。具体的には螢光体、エレクトロルミネッセンス、発光ダイオードなどと、さらに強い刺激を行なって負温度状態を作って光の増幅、発振をおこさせるレーザーである。

これらの螢光材料や素子は照明、テレビ、表示、計測などで利用されているのはいうまでもなく、今後オプトエレクトロニクスの発達に伴って光通信、光情報処理など非常に多くの分野での応用が拓かれようとしている。

発光をおこさせるためには、外部から何らかの方法でエネルギーを結晶に加えなければならない。それには光、電子線、粒子線、電気エネルギーなどいろいろの方法がある。微結晶の螢光体を低圧水銀灯の紫外線（主として $2,537 \text{ \AA}$ ）で刺激する螢光灯は光刺激螢光 (photoluminescence)、ブラウン管の螢光面は電子線刺激螢光 (cathodoluminescence) のそれぞれ代表例である。夜光塗料やシンチレーターは粒子線、真性エレクトロルミネッセンスは交流電界、発光ダイオードは順方向注入電流によってエネルギーをもらって発光している。

これらは材料、製造法、特性などそれぞれに異なった特色をもっているが、固体中での発光として共通のものをもっている。原理的には光の放出は光の吸収によっておこる電子的過程の逆の過程で、エネルギーの高い励起準位からエネルギーの低い準位への遷移の際に余分のエネルギーが外部に放出されることである。この光学的遷移には、結晶のエネルギー帯構造による伝導帯、価電子帯、禁制帯の内部にできた不純物などの格子欠陥によるエネルギー準位が関係している。

発光の効率を高めるためには、材料に高純度のものを用いて、外部から加えたエネルギーが熱にならないようにする。高純度の材料中に少量の不純物を故意に添加して発光がおこりやすくする場合も多いが、このような発光の原因となる不純物をアクチベーター、発光に関係したエネルギー準位を作る原子やその集合を発光中心と呼んでいる。螢光体の表わし方は、母体結晶を書き、次にアクチベーターを書く。たとえば、硫化亜鉛(ZnS)に、銀(Ag)を加えた螢光体は ZnS:Ag とかく。

2. 螢 光 体

螢光体の歴史は前世紀から始まっているが、今でも新しい螢光体が発明されテレビなどの明るさの向上に役立っている。また、赤外可視変換螢光などの新しい現象や単結晶を用いた螢光の研究なども進められている。

螢光体には多くの種類があるが、大別すると次の3種類に分けられる。

- ① $\text{ZnS:Ag, (Zn, Cd)S:Ag}$ などの硫化物系のもの。
- ② 珪酸亜鉛 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 、ハロ磷酸カルシウム $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaFCl:Sb, Mn}$ などの酸素酸塩系のもの。
- ③ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu, Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ などのようにアクチベーターとして稀土類不純物を用いたもの。

これらのうちで ① と ② のものは発光中心と結晶格子の相互作用が大きくて螢光スペクトルの幅が広い。一方、③ では発光に関係する稀土類イオンのエネルギー準位は内殻にある $4f$ 電子によるものであるから、結晶格子から外殻電子で遮蔽され、自由なイオンの性質による線スペクトルになる。① の硫化物螢光体では励起によって生じた電子や正孔が結晶中を動き光伝導現象を示すことが他の螢光体と異なっている。したがって、不純物の性質と同時に母体結晶の性質が螢光体の特性に大きな影響を及ぼし、不純物濃度の最適値は非常に小さいのが硫化物螢光体の特徴である。②、③ の螢光体では光の吸収、放出は不純物原子の周囲に局在している。次に 2、3 の興味ある螢光体について述べよう。

"Introduction to Optical Properties of Solids(4); Luminescence Phenomena" by Keiji Maeda (Toshiba R and D Center, Kawasaki)

表 1 ZnS 蛍光体の発光スペクトルピーク

発光帯	cub.	hex.	発光帯	cub.	hex.
Ag	4,450(Å)	4,330(Å)	Cu(緑)	5,300(Å)	5,150(Å)
Cu(青)	4,650	4,450	SA	4,630	4,480

2.1 硫化物蛍光体

硫化物蛍光体の代表例は ZnS であるが、それには六方晶形 hex. と立方晶形 cub. のものがある。2つの結晶構造で原子間距離はほとんど同じで物理的性質は良く似ている。ZnS には Cu, Ag などのⅠ族原子がアクセプターとなるが、同時にコアクセプターと呼ばれる Al あるいは Cl などのⅢ族, Ⅶ族原子をドープする。高温での焼成またはコアクセプターのみの添加によっても青色の蛍光を発するようになるが、これは自己活性化 SA (self activation) と呼ばれる。表 1 には主要な ZnS 蛍光体の発光スペクトルのピークを示した。コアクセプターの種類によっては発光スペクトルはほとんど変化しない。

ここで Cu (青) と Cu (緑) の発光は Cu とコアクセプターの濃度比によって変化するもので、Cu/コアクセプター濃度比大のとき青色が、濃度比小のとき緑色が現われる。

発光中心の構造や発光遷移については、光伝導との関係から半導体モデルが考えられている。アクセプターは Zn を置換してアクセプター準位を作り、コアクセプターはドナー準位を作る。さらに S 空格子点はドナー、Zn 空格子点はアクセプターになる。発光は伝導帯にある電子がアクセプター準位にある正孔と、あるいはドナー準位にある電子がアクセプター準位にある正孔と再結合する際に生ずる。アクセプターの種類、アクセプターやドナーあるいは空格子点との会合の状態によって種々の発光中心ができる。

たとえば図 1 に示したように SA 中心は Zn^{2+} の空格子点の周囲の 4 個の S^{2-} の中の 1 個がコアクセプター

図 1 SA 発光中心の原子構造

で置換されたものである。基底状態では価電子帯よりも高いエネルギーをもつ 3 個の S イオンの軌道にすべて電子がつまっているが、励起状態ではこのうち 1 個の電子がコアクセプターの周囲のドナー準位に似た軌道に移っている。これらの状態間の遷移が光の吸収、放出によっておこる。

ZnS は CdS, ZnSe などと完全な混晶 ($Zn_{1-x}Cd_x$)S, $Zn(S_{1-x}Se_x)$ を作り、その格子定数、禁制帯の幅は組成とともに直線的に変化する。したがって、同じ種類の発光中心による発光スペクトルは混晶比 x を増加することによって連続的に長波長側にずらすことができる。

2.2 Mn で活性化した蛍光体

Mn^{2+} は多くの結晶中でアクセプターとして効率良く発光する。 Mn^{2+} は基底状態は $^6S(3s^23d^5)$ で、自由な Mn^{2+} はエネルギーの低い順に $^4G, ^4P, ^4D, ^4F$ などの励起準位がある。結晶中ではこれらの準位は結晶場による影響を受ける他に、周囲のイオンとの等価結合が混じってくる。たとえばイオン結晶に近いと考えられる $ZnF_2:Mn$ の常磁性共鳴吸収の実験によると、基底状態で Mn^{2+} の電子は周囲の F^- の s および p 軌道に入りこんでいて、問題の電子が Mn^{2+} にある確率は 0.6, F^- にある確率は 0.1、両者の重なり領域にある確率は 0.3 と推定されている。したがって、一般の結晶中での Mn^{2+} の電子状態は非常に複雑であり、発光帯は母体結晶によって 5,000 Å から 8,000 Å にまで変化する。

一般的性質としては、 Mn^{2+} 中心は蛍光の励起帯の吸収が弱く、蛍光は温度に無関係な長い時定数 (10 ms 程度) で指数関数的な減衰をする。これは基底状態と励起状態間の光学遷移が第 1 近似では禁止されている禁制遷移で結ばれ、励起状態から非発光過程で基底状態に戻る遷移確率の小さい場合の特色である。

紫外線で励起する蛍光体が効率良く発光するには、紫外線がよく吸収されなくてはならない。Mn で活性化した蛍光体では吸収が少なく発光がおこりにくい。この難点をさけるために、紫外線を吸収するもうひとつの不純物 (センシタイザーと呼ばれる。以後 S とする) を蛍光体にドープする。S が吸収したエネルギーは効率良く Mn (アクセプター、以後 A とする) に伝えられ、Mn が発光する。このような蛍光体は増感蛍光体と呼ばれ、代表的なものには Sb と Mn で活性化したハロ磷酸カルシウム蛍光体がある。S としては Pb, Sn, Ce など研究されている。

S から A へのエネルギー伝達は共鳴伝達と呼ばれるもので、図 2 はその機構を説明するための模式図である。(a) は S と A のそれぞれについて基底状態と励起状態のエネルギーを縦軸に、不純物原子とその周囲の

(a) センシタイザ S とアクチベーター A の配位座標モデル

(b) 吸収スペクトル (破線) と発光スペクトル (実線)

図 2 共鳴エネルギー伝達

結晶格子点との距離を横軸にとったものである。格子との相互作用によって S と A のポテンシャルエネルギーは図のように変わるので、不純物原子は最低の平衡位置を中心として振動している。基底状態と励起状態間の失印で示した遷移によって光の吸収および放出がおこるが、基底状態と励起状態では平衡位置が異なるので、(b)に示したように発光は吸収よりも長波長でおこる。S の発光スペクトルと A の吸収スペクトルが重なると、S と A の間に共鳴がおこって、S が基底状態に戻ると同時に A が励起状態に上ってエネルギーの移動がおこる。

共鳴伝達の確率は S と A の光学的遷移の性質とスペクトルの重なり合いによってきまる。重なり合いが十分に良いとすると、許容遷移どうしの共鳴伝達のおこる格子点の数は S の周囲の約 3,000 格子点、許容遷移-禁制遷移間の場合には 100 格子点程度である。増感蛍光体では S と A の濃度やその統計的な分布によってすべてのエネルギーが A に移るのではなくて、S と A の 2 つの発光帯で発光している。

2.3 赤外可視変換蛍光体

通常の蛍光体は励起を光で行なうと励起光よりも波長の長い蛍光を出す。これは光を吸収してできた励起状態が固体中で結晶格子と相互作用をするためにエネルギーの一部が格子振動に変わり、小さなエネルギーのフォトンが放出されるからである。ところが最近、励起光よりも波長の短い蛍光を出す蛍光体が出現した。この蛍光体は赤外線を照射すると可視光を放出するので赤外可視変換蛍光体と呼ばれている。これと後に述べる GaAs など

図 3 赤外可視変換蛍光体のエネルギー単位

の赤外発光ダイオードを組合せると可視発光ダイオードと同じ働きをするので、実用的にも注目されている。

現在までに種々の赤外可視変換蛍光体が報告されているが、効率の高い蛍光体では、母体結晶として Y_2OCl_7 , YOC_2 , YF_3 などを用い、Y の数分の 1 を Yb で置換する。さらに第 2 の不純物として Er, Ho, Tm などの稀土類イオンを 1% 程度加えてある。波長が約 $1\mu\text{m}$ の赤外線がこれらの蛍光体に当たると、図 3 に示したように、まず Yb が赤外線を吸収して励起され、増感蛍光体のセンシタイザの役割をする。第 2 の不純物として Er を例にとると、Er は Yb とほぼ同じエネルギーに励起状態があるので、Yb からエネルギーが共鳴伝達によって Er に移る。

励起された Er は通常は発光あるいは非発光遷移によって基底状態に戻るが、励起赤外光が強い場合には、その前にもう一度 Yb からエネルギーをもらってさらに高い励起準位に移る。そこでは格子振動にエネルギーの一部を与えた後に 550nm の緑色光または 660nm の赤色光を出して基底状態に戻る。すなわち、2 個のフォトンエネルギーで到達した励起状態から 1 個のフォトンの放出によって元に戻るため、蛍光フォトンのエネルギーが励起フォトンよりも大きくなる。

同様のメカニズムが Yb-Ho, Yb-Tm の系でも作用しているが、集められるフォトンエネルギーは 2 個に限らず 3 個の場合もある。

赤外可視変換蛍光体の特色は、発光強度が励起強度の 2~3 乗に比例することである。それは励起状態にあるアクチベーターがさらにもう一度エネルギーを吸収する確率は励起強度の 2 乗に比例するからである。したがって、可視の発光効率は励起強度を増大すると大きくなる。効率の高い GaAs 赤外発光ダイオードの表面に赤外可視変換蛍光体を塗って大電流動作をしたときに、赤および緑の発光では (光出力/入力電流) 比で GaP の発光ダイオードと同程度のものまで報告されている。青色の発光

は Yb-Tm 系で 3 フォトンエネルギーの蓄積によって得ることができるが、現在のところでは発光効率は 10^{-4} 程度で、赤や緑にくらべて低い。

3. 電 界 発 光

電界発光または真性（分散形）エレクトロルミネッセンス EL と呼ばれるものは、ZnS などの粉末蛍光体の粒子を絶縁体の薄い層の中に分散させ、2 枚の電極の間にサンドイッチ状にはさみ、交流電圧を印加して発光させるものである。この電極のうち少なくとも一方は透明でなければならないが、通常は導電ガラスを用いている。このようなセルでは、蛍光体と電極の間に電荷の出入りはなく、直流電圧では発光しない。これらの特性は次節で述べる発光ダイオードあるいは注入型の EL とまったく異なるものである。

紫外線または電子線刺激で発光するすべての蛍光体が EL の発光をするのではなく、EL の最も著しいものは ZnS であり、その他 CdS, ZnSe などの硫化物体蛍光体も発光する。これらの蛍光体の EL 効率を高めるには、Cu₂S など ZnS にくらべて導電率の高い層を ZnS 粒子の表面に作るような方法が行なわれている。たとえば EL 蛍光体の焼成の際にアクチベーターとして加える Cu の量は、光刺激用にくらべて非常に多い。

EL セルに強い発光をおこさせるには、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の蛍光体層に数百 V の電圧、すなわち 10^4 V/cm 程度の電界を印加する。発光強度 B は印加電圧 V とともに急激に増大するが、増加の割合は電圧が高くなると減少してくる。発光強度の電圧依存性を表わすには、

$$B = a \exp(-b/\sqrt{V})$$

A; ZnS: Li, Mn B; ZnS: Cu, Mn C; ZnS: Cu, Cl
Zalwa: Philips Res. Rept., 11, 353 (1956)

図 4 EL セルの発光強度の電圧依存性

図 5 EL セルの発光波形

が多く用いられている。ここで a, b は定数である。図 4 は測定値をこの式で整理したもので、6 桁以上の B の変化を正しく表わしている。

発光強度は低い周波数では周波数に比例して増加するが、高周波になると飽和する傾向がある。蛍光体に 2 つ以上の発光帯があるときには、発光帯によって発光強度の周波数に比例する範囲が異なるので、印加周波数によって発光色が変わる。たとえば ZnS: Cu, Pb には緑と青の発光帯があり、低周波では緑色帯が強いが、1 kHz 以下で緑色帯が飽和するのに、青色帯は 2 kHz 以上まで比例関係が成立するので高周波では青色帯が強くなる。

交流電圧をかけたときのセルの発光強度は時間的に一定ではなく、印加周波数の 2 倍の周波数で変化する。発光強度の時間的変化を示す曲線を発光波形というが、正弦波電圧を加えた場合でも発光波形は複雑で、図 5 に示すように主ピークの前あるいは後に第 2 ピークが現われる。主ピークは印加電圧よりも位相が進んでいる。位相角 ϕ は周波数や電圧の関数で、電圧が高いほど位相は進み、周波数が高くなると遅れる。

上に述べたのはセル全体としての特性であるが、EL を発している粒子を顕微鏡でみると粒子は一樣に光っているのではなく、粒子中に分散した幾つかのスポットから光が放出されている。粒子は光刺激では一樣に発光するので、EL の励起が局部的におこっているのである。EL セルの中には非常に多くの発光スポットがあり、スポットの特性はそれぞれ異なっている。セルの特性はそこにあるスポットの特性の集合で定められる。1 個のスポットの発光波形は、セルと異なり電圧 1 周期に 1 回しか発光がおこらない。セルの中には電圧の位相が互いに 180° ずれたときに発光する 2 種類のスポットがある。

EL の発光機構を考えるには、この発光スポットが基本になる。蛍光体粒子の中に導電率の高い相が析出する

と、電界がその周囲に集中して平均電界よりも1桁以上も強い局部的な強電界が生ずる。10⁵~10⁶ V/cm 程度の強電界では、伝導帯の自由電子は電界によって加速されて高いエネルギーとなり、衝突イオン化によって価電子帯の電子を伝導帯にたたき上げる。電子が強電界を通過する時間は短いから、その間に再結合はおこらず、電界が逆方向になると電子は初めの場所に引き戻され、イオン化された発光中心で発光再結合をする。したがって、再結合はイオン化から約1/2周期遅れていて、遅延発光と呼ばれる。

電界発光の強度を高めるためには交流の高い電圧と周波数を必要とするが、セル内でのエネルギーの吸収率は低く ($\tan \delta < 0.1$)、発光面の輝度が低い。しかし容易に大面積のセルが作れるのが電界発光の特徴である。輝度の劣化が早いので寿命の点でも問題があり、実用化は進んでいるとはいえないが、最近電界発光を応用した壁かけテレビの試みが行なわれている。

4. 発光ダイオード

発光ダイオードは、図6に示したように半導体の単結晶で作った p - n 接合に順方向に電流を流して発光をおこさせるものである。 p - n 接合はシリコンやゲルマニウムの整流用のダイオードと同じ構造である。ドナーとなる不純物を多く含む電流を運ぶものとして伝導帯中の自由電子のみが存在する n 形層と、アクセプターとなる不純物を多く含む電流を運ぶものは価電子帯中の電子のぬけ孔、すなわち自由正孔のみが存在する p 形層が同一結晶中で隣合わせになっている。

p 層を+、 n 層を-にする順方向電圧をかけると電

●自由電子, ○自由正孔
図6 発光ダイオード (a) とそのエネルギー帯図 (b, c)

流が流れやすく、その反対の逆方向電圧では電流はほとんど流れない。その原因は図6のエネルギー帯図で示したように0バイアスで電子と正孔を分離していた p - n 接合のポテンシャル障壁が、順方向電圧では低くなるので、 p 層の正孔は n 層へ、 n 層の電子は p 層へ流れ込んで電流となる。一方、逆方向電圧ではポテンシャル障壁がさらに高くなるので電流は流れない。順方向では電流 I は電圧 V によって、

$$I = I_0 \exp(qV/nkT)$$

のような変化をする、ここで q : 電気素量、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 I_0 : 定数、 n : 1~2 の定数である。順方向電流となる n 層に入った正孔、 p 層に入った電子は、光刺激や電子線刺激で生じたものと同様に再結合によって消失するが、その際に発光が生ずる。したがって、発光強度はほぼ順方向電流に比例し、発光領域は p - n 接合から注入された電子や正孔の拡散する距離、通常数 μm の範囲である。

発光ダイオードに用いられている単結晶には GaAs, GaP, Ga(As_{1-x}P_x), (Ga_{1-x}Al_x)As などがある。なぜこのような結晶が用いられるかという理由は次のとおりである。

(1) 禁制帯幅エネルギー E_g が大きいこと。発光フォトンのエネルギーは E_g よりも小さいから、可視または光検出素子の感度の高い近赤外の光を出すためには、 E_g が大きい必要がある。

(2) n と p の両方の伝導形のものがえられること。ZnS などの II-VI 族化合物結晶には (1) の要求は満足するが、 n または p どちらかの伝導形のものしか得られない。

(3) 光学的にも良質で安定な単結晶が比較的容易に作れること。

これらの条件から III-V 族化合物結晶から GaAs, GaP が選ばれる。しかし GaAs は禁制帯幅が 1.43 eV であるから赤外の発光しか現われない。そこで三元化合物として Ga(As_{1-x}P_x), (Ga_{1-x}Al_x)As が用いられる。

前回の「光の吸収」で説明があったように、 E_g をきめているものには直接遷移形と間接遷移形の2種類がある。前者は伝導帯の最低と価電子帯の最高の位置が結晶の運動量 k 空間で一致しているから光学的遷移確率、すなわち光の吸収やキャリアの再結合による光の放出の確率が大きい。後者は k 空間で最低、最高の位置がずれているので、光学的遷移に伴ってフォノン(格子振動量子)の放出、吸収がおこり遷移確率が小さい。発光効率が発光再結合と非発光再結合の確率の比できまるから、発光再結合確率の大きい直接遷移形の結晶を用いるのが有利である。GaAs は直接遷移形、GaP は間接遷移形の結晶

 図 7 Ga(As_{1-x}P_x) の組成と禁制帯幅

である。

GaAs の一部を P または Al で置換すると E_g はほぼ組成に比例して増大するが、置換の量が大きくなると図 7 に示したように直接遷移形から間接遷移形への変化がおこる。図 7 は Ga(As_{1-x}P_x) の場合であるが、(Ga_{1-x}Al_x)As の場合も非常に良く似ている。したがって、効率の高い可視部の発光ダイオードを作るには直接遷移形で、発光スペクトルの視感度が最も高くなるような三元系の組成が選ばれている。

直接遷移形のダイオードでは、発光は自由電子とアクセプター単位にある正孔の再結合によるので、発光スペクトルは E_g よりやや小さいエネルギーにピークをもっている。Ga(As_{1-x}P_x)、(Ga_{1-x}Al_x)As では最高効率の組成は $x \approx 0.4$ 、発光波長は約 6,500 Å である。

GaP は間接遷移形という点では不利であるが、質の良い結晶が作れるので高い発光効率をもち、 E_g が 2.26 eV と大きいので緑の発光も得ることができる。GaP には種々の不純物をドーピングして発光中心を作るが、最も効率の高いものは酸素と亜鉛をドーピングして得られる赤色発光と、窒素をドーピングして得られる緑色発光である。

酸素は P 格子点を置換して深いドナーになり、亜鉛は Ga 格子点を置換して浅いアクセプターになる。赤色発光中心はこの酸素と亜鉛が、最近接格子点を占めたもので、この中心は電氣的には中性であるが、酸素の電子親和力が高いので電子を捕えることができる。捕えられた電子の電荷によって正孔が捕えられ、それらの再結合の際に発光する。この発光のピークは 7,000 Å にあり、視感度はやや低い、発光効率は現在の可視部発光ダイオード中最も高く 7.2% という値が得られている。

緑色発光中心となる窒素は P 格子点を置換するが、同じ V 族原子であるから電氣的には中性である。しかし、N は P よりも電子親和力が高く、赤色発光中心と同じように電子、正孔の対を捕え、その再結合の際に 5,600

表 2 発光ダイオードの特性

	GaAs	GaP		Ga(AsP)	(GaAl)As
		緑	赤		
発光波長 (nm)	940	560	700	650	665
発光半値幅 (nm)	40	25	100	40	40
発光効率 (%)	3	0.02	2	0.1	0.1
視感度 (lm/W)		650	20	75	55
応答時間 (ns)	3	30	100	3	3

Å にピークをもつ発光が現われる。この発光は視感度最大の波長にあるから、発光効率は低い、輝度としては GaP の赤色発光と同程度の値をもっている。

GaAs は赤外発光の効率が高いが、特に Si をドーピングして作ったものは発光波長が通常のものより長く 9,400 Å にあり効率が高い。ダイオードの上部をドーム形に加工したものは 20% 以上の発光効率が得られている。これらの条件は直接遷移形の結晶で光が発生した後に、結晶表面を通して外部に出るまでの光の吸収、反射などの損失を減少させるためのものである。

表 2 は、現在の発光ダイオードの特性をまとめたものである。

発光ダイオードは通常 1 mm 角またはそれ以下の大きさで、窓つきの小さなトラジスタ用外囲器などにマウントして使用する。電圧 1.5~2 V、電流 10~100 mA 程度で動作させて 100 fL 程度の輝度が得られるから小形、低電圧、小電流の特徴をもっていて半導体回路に適している。応答時間は直接遷移形のダイオードでは数 ns、GaP でも 100 ns 程度であるからきわめて早い。寿命は半永久的である。このような特徴をもっているので表示用の固体ランプに好適である。

この発光ダイオードを日の字またはマトリックス状に並べて数字、文字の表示素子が作られている。小形、小電力動作の特徴があり、将来の数字・文字表示素子として大いに期待されている。これからの問題としては性能をさらに向上させること、コストを下げることである。

5. レーザー

発光を発する物質を励起すると基底状態（エネルギー E_1 ）にある発光中心の数 N_1 が減少して励起状態（エネルギー E_2 ）にある数 N_2 が増大する。励起強度を非常に強くすると N_2 が N_1 よりも大きくなった状態が実現される。温度 T で熱平衡にある系の分布は、

$$\frac{N_2}{N_1} \propto \exp\left\{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}\right\}$$

で表わされるが、 $N_2 > N_1$ では T は負の値をとらなければならない。このように逆転した分布を負温度の状態という。 $N_2 > N_1$ の状態では E_1 から E_2 への遷移によ

る光の吸収はおこらなくなり、逆にこの波長の光の増幅がおこる。

長さ L の物質中を光が伝わる時負温度状態での光の増幅率を Γ 、散乱などによる光の損失を α とする。光を良く反射する平行な 2 枚の反射鏡の間に活性物質をはさみ、鏡の反射率を r とすると、

$$r \exp\{(\Gamma - \alpha)L\} > 1$$

ならば光は鏡の間を往復する間にどんどん強度を増してゆく。これがレーザー発振器である。

レーザー光は通常の自然放出による光と異なって、電波のように光の波の位相がそろったコヒーレントの波であり、スペクトルの幅がせまく、平行度の高い光束になる。レーザー共振器の長さ L は光の波長にくらべて非常に大きいから、発振モード間の間隔はせまくなり、遷移のスペクトル線の幅の中に幾つもの発振モードが現われる。隣合う発振波長を λ_1, λ_2 とすると、

$$N \frac{\lambda_1}{2} = (N+1) \frac{\lambda_2}{2} = L$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \frac{\lambda_1^2}{2L}$$

の間隔となる。

レーザー発振の活性物質には気体、液体、固体、半導体の種類があり、発振器の大きさ、励起法、発振出力、スペクトル幅などにそれぞれ特色をもっている。次に固体を用いたレーザー発振器について述べよう。

5.1 固体レーザー

固体レーザーは活性物質に酸化物結晶やガラスを母体として、Cr や稀土類イオンなどのスペクトル幅のせまい発光をする不純物をドーパしたものである。固体レーザーの特色は発光中心濃度を高くできるので、光出力が大きいことである。固体レーザーには多くの種類がある

図 8 $\text{AlO}_3:\text{Cr}$ のエネルギー準位 (右側は 3E の微細構造)

が、多く用いられているものにはルビー、YAG、ガラスがある。

(1) ルビー

サファイヤ Al_2O_3 中に約 0.05% の Cr を含む。ルビーのエネルギー準位図を図 8 に示した。 Cr^{3+} は基底状態 4A_2 から緑および青の光を吸収して 4F_1 や 4F_2 の励起準位に移る。これらの準位の寿命はきわめて短く、緩和現象によって 2E に移る。 2E は 29 cm^{-1} はなれた $2\bar{A}$ と $\bar{E}$ の 2 つの準位からなり、 $\bar{E}$ 状態の寿命は約 3 ms である。これらの準位からの発光スペクトル幅は非常にせまいので、強い励起をすると R_1, R_2 のレーザー発振が得られる。励起には通常 Xe ガス放電管が用いられる。

(2) YAG

Nd^{3+} をドーパした $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (イットリウム・アルミニウム・ガーネット) は $1.06\text{ }\mu\text{m}$ に発振波長があり、発光効率が高い。ルビーにくらべての特色は、低い方のレーザー準位が基底状態ではなく、常温以下ではほとんど分布しない程度に基底状態から離れている。そのため負温度が弱いポンピングで実現される。タングステンヨードランプで励起して常温で連続 (CW) 発振が得られている。

(3) ガラス

Nd^{3+} を含むガラスは結晶にくらべて製造が容易で大形のものも作ることができる。しかし、ガラス中では局所的な結晶場が結晶にくらべて不規則となって、スペクトル線の幅が広がる。

5.2 半導体レーザー

GaAs などの半導体のダイオードの対向する 2 つの端面を劈開または研磨によって光の共振器を作り、大きな電流を流してレーザー作用をおこさせる。半導体レーザーは他のレーザーにくらべて小形、高効率、小電力動作の特徴があり、変調も容易である。レーザー作用のおこるのは直接遷移形のダイオードの吸収端近くの自然放出の波長である。共振器の長さは 0.5 mm 程度の大きさであるので、モード間の波長の差は大きく、数 $\text{\AA}$ 程度である。

従来はレーザーダイオードは $n\text{-GaAs}$ への Zn の拡散などにより単純な $p\text{-n}$ 構造をもつものであった。これらのダイオードの低温でのレーザー発振のスレッシュホールド電流 J_{th} は 10^3 A/cm^2 以下であるが、 100°K 以上の温度では J_{th} が絶対温度の 3 乗に比例して増大する。したがって、室温ではパルス動作しか行えなかった。最近、GaAs の両側を n と p の (Ga, Al)As でサンドイッチした構造のダイオードによって室温での CW 動作が達成された。この構造では中心の GaAs 活性領域

に注入されたキャリアは禁制帯幅の差によるポテンシャル障壁で閉じ込められ、発生した光も屈折率の差によって活性領域に閉じ込められる。したがって光の増幅率が増大し、室温での J_{th} は $1,000 \text{ A/cm}^2$ 程度と従来にくらべて1桁以上小さくなったので、試料の温度上昇がさけられるからである。GaAs レーザーは今後急速に応用範囲が拡大するものと期待されている。

(昭和46年5月12日受付)

〔参 考 文 献〕

- 1) P. Goldberg (ed): Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press (1966); Chap. 1. F. Williams, "Theoretical Basis for Solid State Luminescence", Chap. 4. S. Shionoya "Luminescence of Lattice of the ZnS Type", Chap. 5, P. D.

- Johnson "Oxygen-Dominated Lattices", Chap. 9. L. G. Van Uitert "Luminescence of Insulating Solids for Optical Masters", Chap. 10. A. G. Fisher "Electroluminescence in II-VI Compounds", Chap. 11. M. Gershenzon "Electroluminescence from $p-n$ Junctions in Semiconductors", Chap. 12. G. F. J. Garlick "Cathodo- and Radio- luminescence".
- 2) P. J. Dean: "Junction Electroluminescence" in Applied Solid State Science, Vol. 1. Academic Press (1969) p. 1.
- 3) M. Aven and J. S. Prener (ed.): Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland (1967); Chap. 8, R. E. Halsted, "Radiative Recombination in the Band Edge Region", Chap. 9, D. Curie and J. S. Prener "Deep Center Luminescence", Chap. 12, F. F. Morehead "Electroluminescence".
- 4) P. R. Thornton: The Physics of Electroluminescent Devices, Spon (1967)
- 5) J. E. Geusic, et al.: Efficiency of Red, Green and Blue Infra-red-to-Visible Conversion Sources, Appl. Phys. Letters, **15**, 53 (1969)

今月の表紙

IF 3 信号発生器 MSG-2651

混変調測定用復調器 MDA-455

目黒電波測器株式会社

本社: 東京都目黒区中央町 2-1-5 〒152

電話 (03) 715-1211 (大代表)

最近の TV 放送において山間部や遠方地等の視聴者に対するサービス向上が計られています。しかし、サテライト局が親局から3段、4段中継されたり、また送信機出力が大電力化されつつあるために、これらによる末端での混変調 (920 kHz ビート縞) が大きくクローズアップされ、この軽減が種種検討されています。

こうした状況から従来の3信号法による赤レベル時のみの測定から各色についてむらなく混変調量を測定、改善するようになってきています。また送信機に同期信号つきの映像信号を入れないと、補償器が働かないこともあって、同期信号つきの各種変調が行なえる信号源が強く望まれてきています。

目黒電波ではこうした要望にこたえて、現在行なわれている3信号法に加えて同期信号つきの映像信号 (各色の変調度

および副搬送波レベル) が得られる IF 3 信号発生器 MSG-2651 と混変調測定用復調器 MDA-455 を開発しました。これによって各色の混変調量が正確にしかも簡便に測定できます。