光電材料・素子†

専門会員 一ノ瀬 昇*

1. はじめに

現在、基幹技術はエレクトロニクスからオプトエレクトロニクスへと転回し発展しつつあるが、この展開を円滑に進めるためには、新技術におけるシステムの開発に先立って、まず新旧両技術の橋渡しをするために、電気と光の間で情報信号を変換する素子(光-電変換素子)の開発とその特性の把握が必要となってくる。

固体電子工学の今日の隆盛を導いたものが、トランジスタの開発に始まるゲルマニウム(Ge)、およびシリコン(Si)に関する半導体技術と物性の進歩にあったことは、よく知られているところである。オプトエレクトロニクスへの導入口となる光-電変換素子に関しては、化合物半導体材料が大きな役割を演ずるものと期待されている。

ここでは、光電材料・素子の研究・技術動向を化合物半導体を中心に展望することにする。

2. 光-電変換に利用される諸現象(効果)

半導体と呼ばれる材料では、エネルギーの吸収、放出に関するエネルギーギャップ E_g の大きさが、ちょうど光のエネルギーに相当する大きさにあるので、光と電気の橋渡しに有用な材料となるのである(図1参照)。

図1 エネルギーと光の波長および色の関係

さてここで、光-電変換に利用される諸現象(効果)について簡単に触れておこう。

光子のエネルギーを吸収して、電子が半導体表面から真空中へ飛び出す現象や、半導体内で価電子が伝導帯へ励起される現象は光電効果という。明確な区別をする場合には前者は外部光電効果、あるいは光電子放出とされ、後者は内部光電効果とされている。

外部光電効果では、光エネルギーによって励起された電

子が真空中の準位より高いエネルギーをもち、かつ半導体表面のごく近傍にある場合には、電子はエネルギーの障壁を乗り越えて真空中に放出される。したがって光電面と陽極の間に電圧が印加されていれば、放出された電子は真空中を走って陽極に到達し光電流として観測される。

内部光電効果の場合には、半導体内に電界が存在すると励起された電子とその脱け殻である正孔が、それぞれ陽極と陰極へ走り光電流として観測される。この場合には光電変換効率は、半導体材料のエネルギーギャップ E_g や入射する光の波長に大きく依存する(図2参照)。 E_g よりも大きなエネルギーをもった光を半導体に照射すると、光は半導体中で吸収され、その光のエネルギーが電子に与えられる。その結果、充满帯中の電子の一部は伝導帯中に励起されて電子-正孔対が発生し、半導体の導電率は増加する。この効果を光導電効果という。

半導体の中に p-n 接合と呼ばれる構造があると、その部分にポテンシャルのこう配が存在するので、光の吸収によ

図2 効果の機構

図3 p-n 接合の光起電力効果
 L_n : p 領域での電子拡散距離
 L_p : n 領域での正孔拡散距離

† Photoconductive Materials

* 早稲田大学理工学部

Noboru Ichinose

り励起された電子はn形の領域へ、正孔はp形領域へと分離・集積され起電力が生ずる。これが光起電力効果である(図3参照)。

何らかの原因により、熱的平衡状態で存在する以上の伝導電子(正孔)が生じたときには、電子・正孔の再結合によって平衡状態に戻るが、このとき放出されるエネルギーが光となるとき、これを再結合発光という(図4参照)。再結合発光を生ずるための余分の電子(正孔)の発生が、光の吸収による場合、この発光をフォトルミネッセンスと呼び、電子線衝撃による場合をカソードルミネッセンスと呼んでいる。

図4 種々の再結合発光過程

半導体中にp-n接合が存在する場合には、p-n接合に順方向のバイアス電圧を加え、順方向電流を流すことによって容易に余分の電子(正孔)を作ることができる。図5に示すように、順方向バイアスによってp-n接合部のポテンシャル障壁が低められ、n形領域からは電子がp形領域へ、p形領域からは正孔がn形領域へ流れ込み、これらの電子および正孔は、流入した領域では余分の電子および正孔となるからである。このような過程による発光を注入発光と呼ぶ。

半導体中での再結合発光を利用しようとするときは、図6に示す直接遷移形の利用をすることが必要である。

半導体材料の光への応用を考える場合、関与する光の波

図5 p-n接合によるキャリア注入と発光

図6 半導体エネルギーバンド構造と電子の遷移
(a) 直接遷移 (b) 間接遷移

長($\lambda=1/\nu$)と材料の E_g の関係を正しく認識することがたいせつである。光→電では、 $h\nu \geq E_g$ の関係から、材料によって定まる E_g に対して効果を生ずる光の波長域が広がっているが、電→光では $h\nu=E_g$ の関係から、材料の E_g によって定まる特定波長しか利用できない点に注目すべきである。

3. 光電変換用材料

光電変換用材料としては、表1に示すように多くのものがあるが、物性的にも技術的にも最もよく研究されている材料は、GeやSiなどの半導体材料である。これらの材料は、通常の民生用エレクトロニクスを対象とする範囲では、きわめてすぐれた材料である。Geの E_g は0.66 eV、Siのそれは1.1 eVで、これに対応する波長は各々1,877 nmおよび1,119 nmとなり近赤外に相当する。

表1 光電変換用半導体材料

分類		代表的半導体材料	
光導電効果形材料	撮像管用	紫外光用	Se系, As_2Se_3 系(X線...PbO)
		可視光用	Sb_2S_3 , PbO, CdSe, As-Te系, ZnS-CdTe系
		赤外光用	PbO, PbO-Sb $_2$ S $_3$, PbO-PbS
	光電導セル	可視光用	CdS, CdSe, ZnO, Se(X線, γ 線...CdS)
		赤外光用	PbS, InSb, CdHgTe, Ge
光起電力効果形材料	ホトダイオード, CCD, ホトトランジスタ	紫外光用	Au-ZnS, Ag-ZnS, Si
		可視光用	Si, Ge
		赤外光用	Ge, Si, InP, GaAs, InSb, InAs

表2 主要半導体材料の諸特性

族	物質	結晶系*	M. P. (°C)	E_g (eV)	対応する波長 (nm)	遷移**
IV	Ge	D	937	0.66	1877	b
	Si	D	1,417	1.107	1119	b
	SiC	W	2,830	2.8	443	b
VI	Se		217	1.8	688	
	Te		450	0.32	3872	
III-V	AlN	W	2,150	3.8	326	
	AlP	Z. B.	>1,500	3.0	413	b
	AlAs	Z. B.	>1,600	2.16	574	b
	AlSb	Z. B.	1,050	1.6	774	b
	GaP	Z. B.	1,465	2.25	551	b
	GaAs	Z. B.	1,237	1.47	843	a
	GaSb	Z. B.	712	0.68	1822	a
	InP	Z. B.	1,070	1.27	879	a
	InAs	Z. B.	942	0.36	3442	a
	InSb	Z. B.	525	0.17	5250	a
II-VI	ZnS	Z. B.; W	1,850	3.58	346	a
	ZnSe	Z. B.	1,515	2.67	464	a
	ZnTe	Z. B.	1,238	2.26	548	a
	CdS	Z. B.; W	1,750	2.59	478	a
	CdSe	Z. B.; W	1,350	1.7	729	a
	CdTe	Z. B.	1,098	1.5	826	a
IV-VI	PbS	NaCl	1,077	0.37	3349	
	PbSe	NaCl	1,062	0.26	4766	
	PbTe	NaCl	904	0.29	4273	

* D: ダイヤモンド形 W: ウルツ鉱形 Z. B.: 閃亜鉛鉱形

** a: 直接遷移 b: 間接遷移

光→電変換の場合、Geでは1,877 nmより短波長の光を、Siでは1,119 nmより短波長の光を吸収して、これによって光導電を示し、p-n接合を作ることによって光起電力効果を利用できる。すなわち、両者とも近赤外にはじまり、可視光を含む領域での光→電変換には有用であり、太陽電池やホトトランジスタなどが実用化されている。他方、電→光変換の観点からは、原理的にGeでは1,877 nmの光、Siでは1,119 nmの光しか得られず、いずれも可視光領域にないことから用途が限定されてしまう。さらに、両者とも間接遷移形の材料であるため、発光再結合の確率は小さく、電→光変換用材料として用いることはできない。

電→光変換の目的には、必要な光の波長に対応した E_g をもち、同時に直接遷移形のバンド構造をもつ半導体材料が必要となる。表2には主要な半導体材料の E_g など諸特性が示されているので、それらを参照していただきたい。

図7 GaAs_{1-x}P_x系混晶における組成比と E_g の関係

表2からもわかるように、化合物半導体は元素の組み合わせにより、不連続的な値ではあるが広範囲の E_g を得ることが可能である。また、この表には示していないが、三元系までを含めるならば、ある範囲内で連続的に E_g を変化させることも可能である。

図7にはGaAsとGaPの混晶であるGaAs_{1-x}P_x系における組成比 x に対する直接遷移ならびに、間接遷移に相当する E_g を示したが、両者のこう配が異なるため、 $x \neq 0.4$ までは直接遷移が最低のギャップであり、それ以上では間接遷移が最低ギャップとなっており、1.47 eVから2.26 eVまでの範囲で連続的に変化することが知られている。表3には代表的な混晶材料についての E_g の変化を示した。

表3 代表的な混晶系材料の特性

物質	E_g (eV)	遷移**	発光波長 (nm)
ZnSe _x Te _{1-x}	2.2 ~ 2.7	a	620 ($x=0.36$)
Zn _x Cd _{1-x} Te	1.5 ~ 2.2	a	700 ~ 850
Cd _{1-x} Mg _x Te	1.5 ~ 1.95***	a	680 ~ 900***
GaAs _{1-x} P _x	1.42 ~ 2.26	a**	630 ~ 900
Ga _{1-x} Al _x As	1.42 ~ 2.16	a**	600 ~ 900
Ga _{1-x} Al _x P	2.26 ~ 2.4	b	543 ~ 550

* a : 直接遷移, b : 間接遷移, ** $x < 0.4$ の範囲で
*** $x \leq 0.35$ の範囲で

化合物半導体や混晶系半導体の研究は枚挙にいとまがなく、それらの成果は最近発刊された成書¹⁾を参照していただくこととして、光電材料の最近の開発動向として二、三

のトピックスを紹介しておこう。

現在、光電変換材料として注目されているのは化合物半導体のInSeである²⁾。InSeの特徴は、その結晶の層状構造にある。層ごとに結晶としてまとまり、その間はファンデルワールス力によって結合している。したがって層表面付近のダングリングボンドも少なく、研磨やエッチングによらないで、層間の劈開によって容易に新鮮で完全な面が得られる。InSeの導電機構の基本となる E_g は、間接遷移および直接遷移で各々1.2 eV、および2.2 eVと報告されている。また、ブリジマン法で作成されたInSe単結晶の移動度の最高値は200 Kで、 $2,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を示し、室温で $580 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、キャリア密度 $4.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であった。これらのデータは、InSeをCdSやCdTe結晶と同様な半導体として取り扱うことの可能性を示している。太陽電池など光電変換素子の材料としての研究が進んでいるが、今後は、結晶が層状構造であることと、化合物構成原子に種々な物質中に結合して特異な性質を示すカルコゲンのSeを含んでいるので、新しい接合系や複合化により新機能性素子としての期待ももてる。

次に、Si単結晶の代わりに安価にできる非晶質Si、すなわちアモルファスSi(a-Si)について触れておこう³⁾。シラン(SiH₄)ガスのグロー放電によって得られる水素化非晶質Si(a-Si:H)は、太陽電池の材料としてだけでなく新しい優れた電子写真用感光材料になる可能性があるとして注目を集めている。これはa-Si:Hが優れた感光特性(700 nmに至る全可視領域で高感度)、大きな光電導性、強い機械的強度、無害性、安価などの特長を備えているためである。

a-Si:Hの暗電導度は、不純物のドーピングにより広範囲に変わることが報告されているが、電子写真用感光体材料として用いるためには、暗抵抗の高い材料が必要である。水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中におけるシリコンの反応性スパッタリング法により、またグロー放電法でほう素を添加することにより、高抵抗化($\rho > 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$)が達成されている。

電子写真用感光体材料には、従来から無機光電導体が実用化されている。代表的なものは、非晶質セレン(a-Se)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化カドミウム(CdS)などである。a-Seは蒸着膜として使用される。ZnO、CdSは微結晶を結着剤樹脂に分散して用いる。一方、有機光導電体も感光体材料として検討されている。有機光導電体は、無機光導電体に比べて、一般に感度、耐光性の点で劣るが、次のようないくつかの長所を有している。すなわち、(1)分子構造の修飾が容易で性質を変えることができること、(2)感光体の製造、加工に利点をもっていること(量産性、感膜性、可撓性)、(3)増感により分光感度を比較的任意に選べること、(4)感光体の廃棄処理が容易なことなどである。

最初に実用化された有機光導電材料は、ポリN-ビニルカルbazol(PVK)である。PVKは可視光に対して感度をもたないので増感が必要である。ピリリウム塩系色素

で増感されたものは、スライド作成機用感光体として用いられている。PVK で代表されるような光電導性高分子以外に、最近の電子写真用有機感光体材料としては、低分子光電導体を結着剤樹脂に分散した系も検討されている。

4. 光電変換素子

よく知られたように、光と物質の相互作用を利用した効果には 表 4 に示すような各種の効果があるが、光導電素子ということであれば光電効果に限定されるので、以下それらについて述べる。

表 4 光と物質の相互作用

光 ↓ 電気	光 電 効 果	外部光電効果 (光電子放出効果) 内部光電効果 (光導電効果) 障壁形光起電力効果 その他の光起電力効果 (デンプー効果, 光電磁効果 (PEM 効果), フォトン・ドラッグ効果)
	電 気 ↓ 光	蛍光, りん光 固有電界発光 注入形電界発光 レーザー
外部作用 ↓ 光学効果	電	電気光学効果 (カー効果, ポッケルス効果) フランツ・ケルディッシュ効果
	磁	磁気光学効果 (カー効果, ファラデー効果)
	外 部 応 力	超音波光学効果
	光自体の電磁界	非線形光学効果

4.1 光導電素子

まず、撮像管のターゲット光電面物質に使用されているものに可視光では Sb_2S_3 蒸着膜がある。ビジコンではこの膜を低真空中で形成した多孔質と、高真空中で形成した固体層を組み合わせている。PbO の蒸着膜を用いたものにプランビジコンがあり、p-i-n 層を形成させている。CdSe を用いたカルニコンは、n 形の CdSe に CdSeO_3 と As_2S_3 の複合ターゲット構造をもっている。Se-As-Te 系ガラス半導体を用いたサチコンは、電子ビーム側に Sb_2S_3 層を設け電子の流入を阻止する構造をとっている。赤外光では PbO-Sb₂O₃ 蒸着膜が、紫外光では Se 系や As_2S_3 系などの非晶質蒸着膜がすべて使われている。X 線ビジコンには PbO 蒸着結晶膜が用いられる。

光導電セルは可視光用として、主に CdS 粉末を焼結したものが、安価に製作できる利点を生かし実用化されている。可視光の範囲で感光域を拡張し、あるいは応答速度特性を改善する目的で Cd(S, Se) の混晶も使用されている。

赤外光用は、3 μm より短波長のものは PbS の多結晶蒸着素子が、3 ~ 5 μm 用では InSb の単結晶が、さらに長波長用では (Hg, Cd)Te の三元系混晶材料や、Ge に Cu, Hg, Au などドーピングした結晶が、PbS を除いてすべて 77 K に冷却されて用いられている。また $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ 系

単結晶などは CO₂ レーザの検出器として重視されている。

4.2 光起電力素子

光起電力効果を利用したものでは、pn 接合技術を用いた不均一バルクが用いられる。最も利用されている材料は Si 結晶で、紫外光領域から近赤外領域まで広い帯域にわたってホトダイオード、ホトトランジスタや早い応答性をもつ PIN 形、アバランシェ形の各ホトダイオード、さらに一次元、および二次元アレイホトセンサとして知られる MOS 形、および CCD 固体撮像素子に至るまで利用されている。これらの pn 接合には主として拡散技術が使われ、n 形 Si 基板上の上に p 形 Si 膜を形成する膜厚が薄いほど短波長光の感度が大きくなる。しかし接合容量が大きくなるので、高速応答特性を改善するため p 層と n 層の間に i 層を設けて接合容量を小さくしている。この場合バイアス電圧の印加が必要となる。赤外光用としては 3 ~ 5 μm 帯で n 形 InSb 結晶に Zn をドーピングし、表面に p 形層を形成して pn 接合を作っている。

最近是一次元および二次元アレイも開発されている。いずれも 77 K に冷却して用いられる。紫外光用としては Si の pn 接合ホトダイオードのほかに、Au や Ag との接合形も開発されている。

光起電力素子としては太陽電池は代表的なものである。

あらゆる半導体材料の中で、太陽電池用として可能性を秘めているものは数 10 種に達するが、そのうち単元素から成る材料は、Si, Ge と Se ぐらいで他はすべて化合物、つまり 2 種以上の元素から構成されている化合物半導体である。今まで太陽電池として報告のあった化合物半導体のうち主なものを以下に示す。() 内の数字は実測された変換効率を示している。

- (1) III-V 族化合物半導体
 GaAlAs/GaAs (25%), InP/CdS (15%), GaAsP (20%)
- (2) II-VI 族化合物半導体 (薄膜)
 $(\text{ZnCd})\text{S/Cu}_2\text{S}$ (10%), CdS/CdTe (10%)
 $(\text{ZnCd})\text{S/CuInSe}_2$ (10%)
- (3) その他の材料
 $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ (12%), Zn_3P_2 (6.1%), Cu_2O (1%)

化合物半導体太陽電池は、Si 太陽電池と比較してエネルギー変換効率が大きいこと、薄膜構造が可能なこと、高集光動作が可能なこと、耐放射性に優れていることなどの利点がある。

5. お わ り に

以上、光電素子・材料として化合物半導体材料を中心に述べた。化合物半導体は、その幅広く分布する E_g の値が赤外から可視・紫外までの広い波長領域の光に対応し、さらに、混晶系によってこの値を任意に定めることもできるので、光電変換に対して重要な材料となっている。

しかし、このように光電変換素子としてきわめて重要であり有用である化合物半導体も、材料の完全性、すなわち純度、化学量論比の精度、結晶の完全性などの点では、Si,

Ge に比べてはるかに劣っている。この点が Si や Ge と同等になり、物性理論面での知見がそのまま実現できる材料を得るための技術を確立することが、化合物半導体の今後に対して必要なことである。一方、これとは反対に多結晶材料、さらには非晶質材料に対する物性理論が確立されて、多結晶あるいは、非晶質材料として化合物半導体の応用が進むことも期待される。大いに将来を期待したいものである。

文 献

- (1) 今井哲二, 生駒俊明, 佐藤安夫, 藤本正友編著: “化合物半導体デバイス” (上, 下) 工業調査会 (昭59, 昭60)
- (2) 中西和美: 機能材料 5-11 (昭60) 5
- (3) 城田靖彦: 機能材料 2-4 (昭57) 1

(受付1986年6月2日)

新 製 品 紹 介

薄形じか付け蛍光灯器具

東芝電材株式会社は、拡散性のきわめて高い新プリズムパネルや細形全電子化安定器の開発により、40 Wタイプとしては業界一の薄さ72 mmの薄形じか付け蛍光灯器具“シーリングソフト” 20機種を発売した。

わが国の建築様式でのじか付け照明手法では、従来のじか付けカバー付き器具は天井面の器具の存在感が目立ち、圧迫感を感じるため、薄形じか付け器具が要望されていた。従来の器具では、プリズムパネルの拡散性に限界があり、ランプイメージを考慮した場合、器具の厚さが限定されてしまうため薄形化できなかったが、CAD 設計による超拡散プリズムの開発、および40 Wについては、細形全電子化安定器の開発により薄形化ができた。40 Wタイプの品種を右表に示す。このほか20 Wタイプ (4 灯用, 5 灯用) を含めて11タイプ20機種を発売した。

特 長

- (1) 40 Wタイプは、器具厚さ72 mmの業界一の薄形設計なので、天井面の器具の圧迫感がない。
- (2) 高効率、超拡散プリズムパネルの開発により、均一、高拡散光のためランプイメージが少ない。
- (3) 40 Wタイプは、細形全電子化安定器“スーパーバラスト EX”を組み込んでいるため省電力効果が大きく、また50~100%の連続 (無段階) 調光ができる。
- (4) 虫がはいりにくい簡易防虫構造。

FT-42503 K

FT-42513 K

品種・仕様 (40 W の例)

仕 様	形 名	価 格
40 W × 2 灯用 下面乳白アクリル	FT-42502 K	¥38,100
〃 下面超拡散プリズム (アルミ枠)	FT-42503 K	¥51,600
〃 下面超拡散プリズム (アルミ端板付き)	FT-42505 K	¥53,100
〃 下面超拡散プリズム (鋼板枠)	FT-42504 K	¥47,100
〃 下面超拡散プリズム (白木枠)	FT-42511 K	¥64,800
〃 下面超拡散プリズム (白木枠, 丸太付き)	FT-42512 K	¥69,000
〃 下面超拡散プリズム (ローズウッド, 飾り付き)	FT-42513 K	¥73,600
40 W × 4 灯用 下面乳白アクリル	FT-44502	¥66,200

- (5) 店舗のベース照明, 会議室, 応接室, 宴会場や一般住宅に最適。

(問い合わせ先 東芝電材株式会社施設照明事業部商品企画担当)
〒105 東京都港区三田1-4-28 電話 03-457-6083