

3 光機能性セラミックス

3.1 光の諸性質 (波動性、粒子性)

光： 波長が 1nm～1 mm の範囲にある電磁波 (波動性)
 光子 (photon, 光の粒子) として存在 (粒子性)
 (1nm=1×10⁻⁹m)

光の持つエネルギー

$$E = h \nu = hc / \lambda \quad (\text{J})$$

h : プランク定数 (6.6261×10⁻³⁴J), ν : 振動数 (1秒あたりの波数)

c : 光の速度 (3.0×10⁸m/s : ホントは 2.9979), λ : 波長 (m)

光の持つエネルギーは、波長が短くなるほど大きくなる。(上式参照)

光のエネルギーの単位として、eV (エレクトロンボルト) も使用される。

1eV : 1つの電子を真空中、1V で加速させて得られるエネルギー

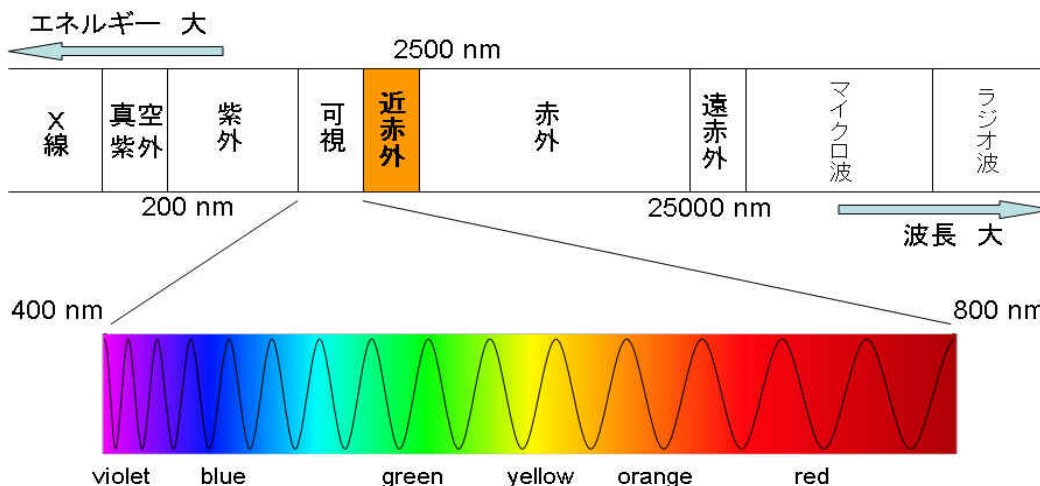
~1.602×10⁻¹⁹J、可視光のエネルギーに近い (モルを使うのと似た理由)

電磁波の種類と波長

電磁波	波長 (cm)	エネルギー (eV)	相互作用する対象	
γ 線	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹³	10 ⁵ ~10 ⁹	原子核	
X 線	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁹	10 ² ~10 ⁵	内殻電子	
紫外線	10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁶	1~10 ²	外殻電子	
可視光線			}	
赤外線	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁴	10 ⁻³ ~1		分子
マイクロ波	10 ² ~10 ⁻¹	10 ⁻⁶ ~10 ⁻³		

一般に、この波長の範囲の電磁波を光と呼ぶ
 →機器分析化学との関係を説明

紫外線・可視光線・赤外線



赤外、紫外は、目に見える「可視光線」の紫・赤より外、の意味
 (UltraViolet, UV) (InfraRed, IR)

可視光線の吸収と目に見える色の関係

一般に、人間が目で見える色は、物質に吸収された色の補色

(物質に光が当たった際に、物質が吸収する色以外が反射される。例えば、赤色が吸収される場合は、補色の青～青緑色がみえる。)

…Aの色とBの色の光を混ぜたときに白色になると、AとBは互いに補色であるという

(注) 蛍光体などの発光材料は、材料が発している光の色そのものを感じる (蛍光体などの発光は、補色ではない、という意味)

白色：可視光が全く吸収されない

黒色：可視光が全て吸収されている

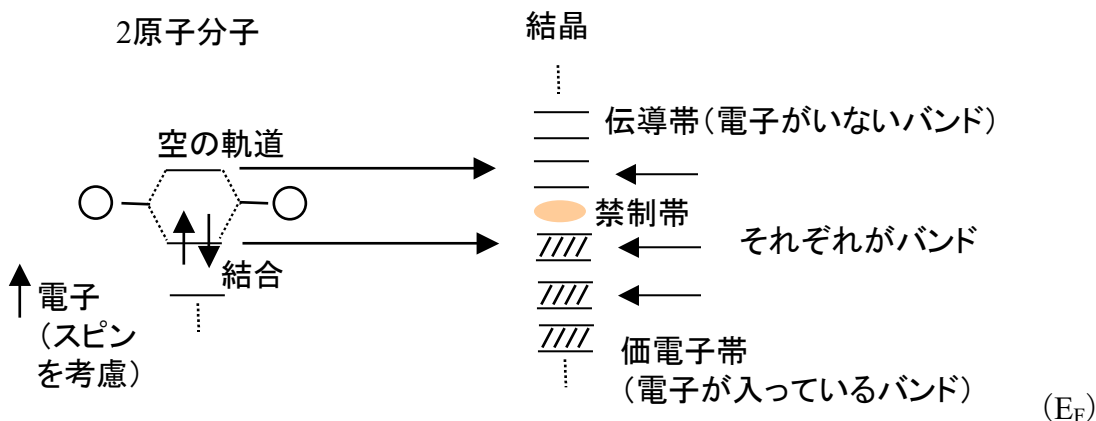
みえる色	波長 (nm)	補色
赤	650~780	青緑
黄	580~595	青
緑	500~560	紫
青	435~480	黄
紫	380~435	黄緑

3.2 光と固体物質の相互作用

3.2.1 固体のバンド構造 (参考、2.1)

固体中では、バンドと呼ばれるエネルギーの幅を持った状態が存在し、電子はそのバンド内に存在する。

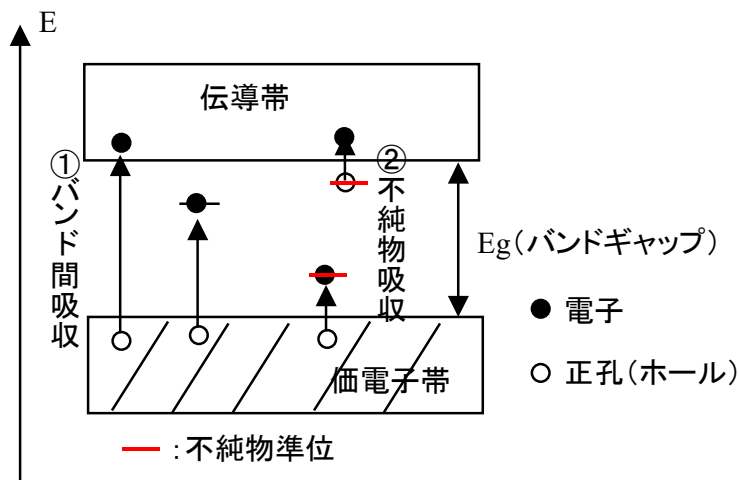
(再度記載)



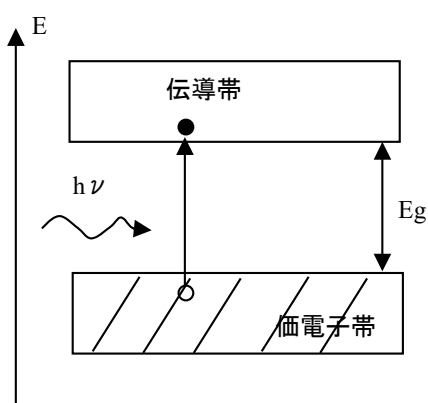
それぞれの準位で電子が存在できるエネルギー幅を持った状態となる。
禁制帯（各バンド間）には電子は存在できない。

3.2.2 固体の光吸収

半導体・絶縁体のバンドに関連した光吸収機構



①バンド間吸収



価電子帯に存在する電子は、バンドギャップ以上に相当するエネルギーを持った光が照射されると、伝導体に励起され、照射光は固体に吸収される。

(固体の吸収係数に依存する)

波線矢印：エネルギー $h\nu$ を持った光

(例) 半導体と絶縁体のバンドギャップ

半導体：Si \sim 1.1eV (1100nm)，GaAs \sim 1.4eV (870nm)

→ $<2.2\text{eV}$ ($\sim E_g$ (Si) の2倍) を半導体と呼ぶ。厳密な定義はない。

→キャリアの注入が可能な材料も半導体と呼ばれる

絶縁体：Al₂O₃ \sim 8.3eV (150nm)，ダイヤモンド \sim 5.5eV (225nm)

→可視光で透明 (E_g が400nmよりも大きい) なものが多い

○透光性セラミックス (アルミナ、Al₂O₃)

一般的なセラミックスは、焼結度が低く、粒界散乱のため不透明であることが多い (陶磁器など)。焼結度を99%以上にすることで、セラミックスを透明にすることが出来る。さ

らに、アルミナは可視光を全て透過するため、透明で硬い素材に出来る。

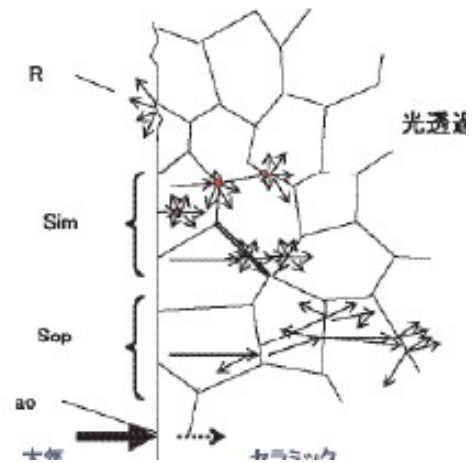
(焼結度の低いセラミックス例も書く)

用途：高速道路のナトリウムランプカバー

→透明でかつナトリウム（アルカリ）蒸気で溶解しないカバー素材

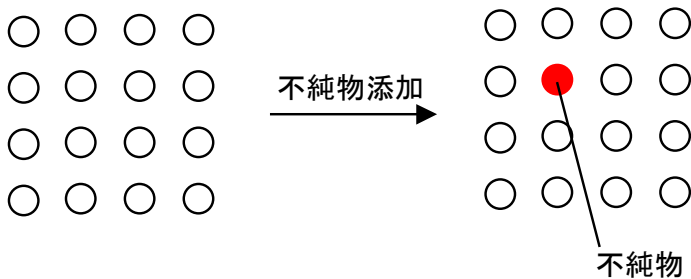
…通常のガラスはナトリウム蒸気で溶解してしまうために使用できない。

(配布、透光アルミナ p2)

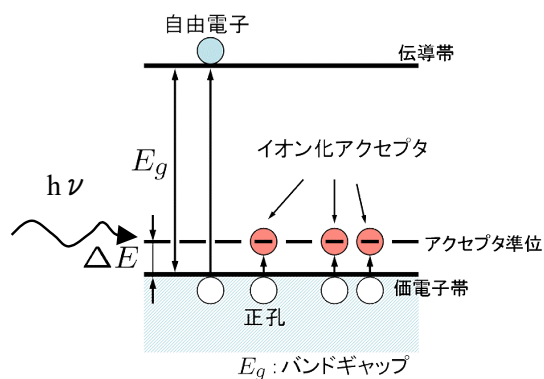
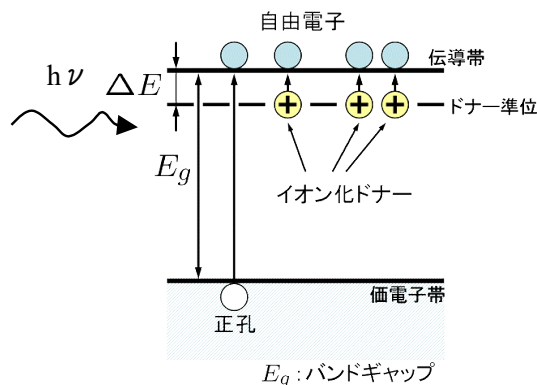


②不純物吸収

母相に不純物が混合している材料を考える。



○不純物が新しい準位（ドナー、アクセプタ）を形成し、以下のように光を吸収する。（ドナー Donor：与える、アクセプタ Acceptor：受け取る）



○ルビー、サファイアの光吸収

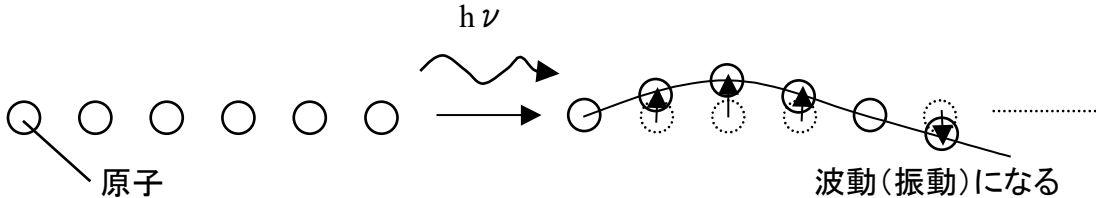
ルビー：アルミナ（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）にクロムが固溶したもの。クロムの分裂した d 軌道間の吸収（紫・緑・黄）により、赤色を示す。

サファイア：アルミナに鉄、チタンが固溶したもの。Fe²⁺と Ti⁴⁺間の電子遷移によって黄～赤に吸収が起こり、青色を示す。

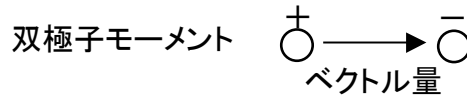
ともに母相の組成、結晶構造は同じ。
 (固溶する元素によって色の変化)

③格子振動吸収 (①, ②と異なり、光吸収にバンド構造は関係しない)

格子振動 (フォノン) : 固体中に存在する原子もしくはイオン間の振動



格子振動のエネルギーに等しい波長の光を吸収し、格子振動が発生。
 (双極子モーメントが変化する振動)



(参考) ラマン散乱

固体に光 (赤外域より波長の短い光) を当てると、分極率が変化する振動に対応し、入射光と異なる散乱光が発生する。

$$h\nu \rightarrow h(\nu \pm \Delta\nu)$$

↑ここが格子振動に相当するエネルギー

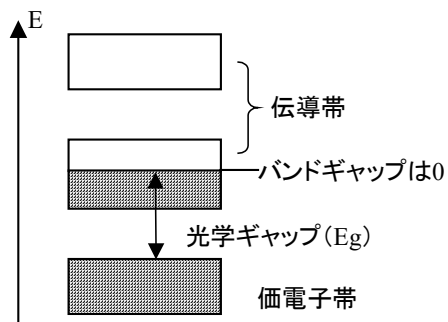
入射光より長い波長の散乱光 : ストークス線

短い : アンチストークス線

構造分析の際に、「赤外活性」「ラマン活性」に応じて利用する。

3.2.3 金属の光吸収・光散乱と色

金属のバンド図
 (2.2 参照)



金属と光の相互作用

① (目に見える) 色はバンドギャップ (光学ギャップ) に依存

②伝導バンドに自由電子があるため、金属光沢がある。

①, ②で金属の色が決まる。ほとんどの金属は銀色 (白色+金属光沢)

→白色 : $E_g > E$ (可視)

銀色以外の色を示す金属 : 金 (金色 : 黄色+光沢)、銅 (赤+光沢)

$E_g = 2.45\text{eV}$ ($\sim 500\text{nm}$)

$E_g = 2.07\text{eV}$ ($\sim 600\text{nm}$)

3.3 ルミネッセンス

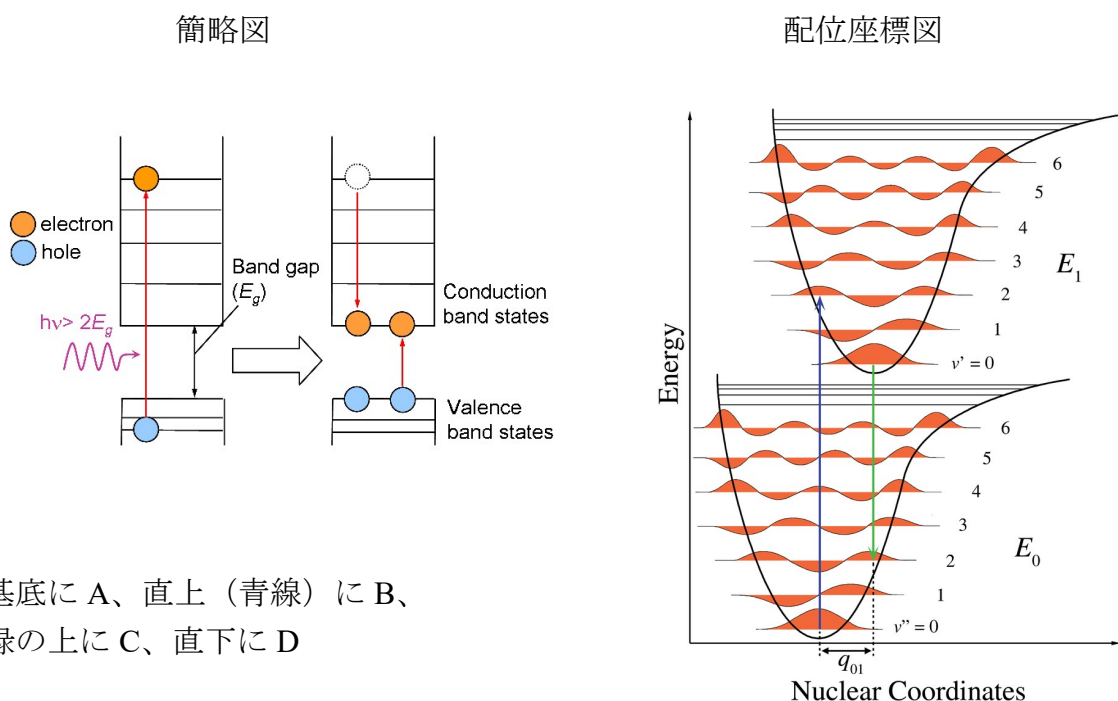
物質中の電子が外部エネルギーにより励起され、そこからエネルギーの低い状態に遷移する際に光を放出する現象。

(放出される光を指すこともある)

フォトルミネッセンス：光を照射すると、照射した光より長い波長の光が放出される。通常は「紫外線照射→可視光線放出」が多い。

他に、エレクトロルミネッセンス（電場→可視光放出）、カソードルミネッセンス（電子照射→可視光放出）がある。

3.3.1 発光機構



基底に A、直上（青線）に B、
緑の上に C、直下に D

電子移動と発光

- ①A→B へ励起、②励起状態でエネルギー状態の低い状態 C へ
- ③C→D で発光、④D→A

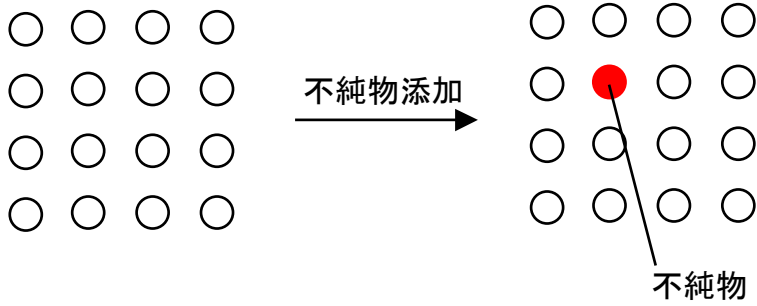
(無輻射遷移もある) (必ず直上、直下に遷移)

λ (蛍光) > λ (入射光) となる。ずれをストークスシフトと呼ぶ。

(波長) (エネルギーで考えると、入射光の方が大きい。)

3.3.2 蛍光体

一般に、無機固体蛍光体は、母材に不純物を数%程度添加（ドーブ）させた材料。この様に、発光させるために添加する不純物を付（賦）活剤と呼ぶ



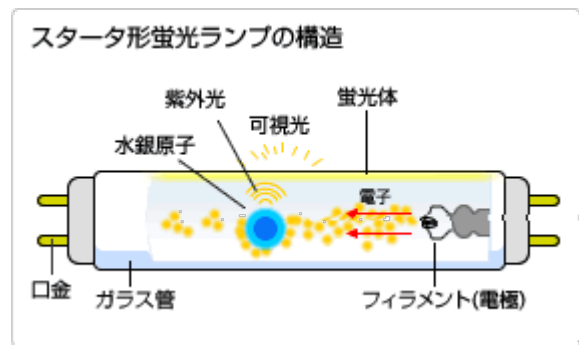
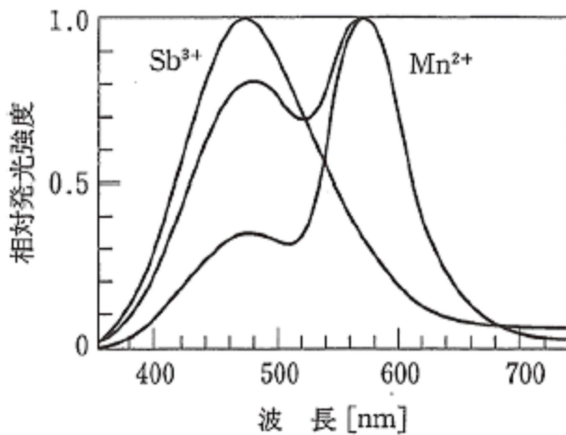
① 蛍光灯材料

○ハロリン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}) : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
(付活剤)

254nm 紫外線 (蒸気 Hg への電圧印加により発生) で励起され、可視光の広い波長領域で
蛍光を示す。蛍光灯に使用される。 (白色)

Sb^{3+} : ~254nm 励起で 485nm をピークとした青色発光、 Mn^{2+} への増感剤

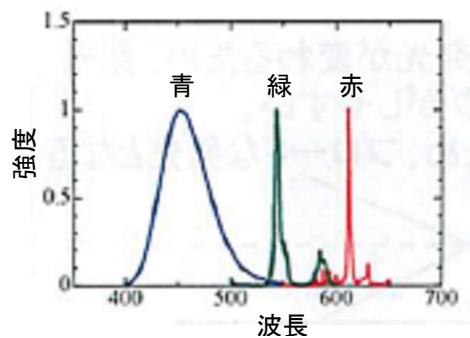
Mn^{2+} : 580nm をピークとしたオレンジ発光 (254nm では励起されない)

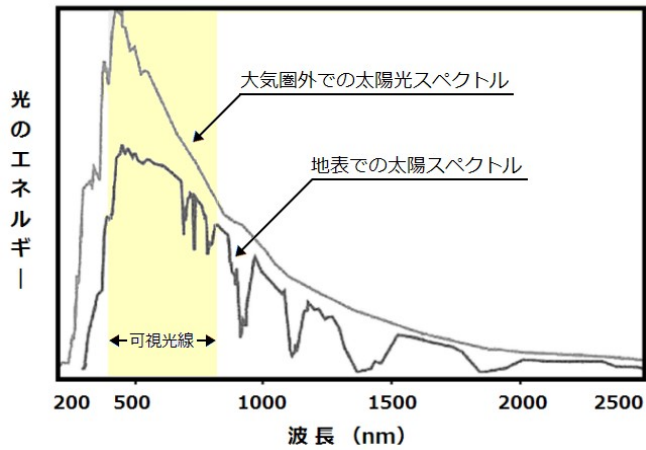


増感剤 : ある作用の対象となる物質の反応性を高めるために加えられる添加物
(Mn^{2+} を発光させるための添加物としての Sb^{3+})

○ 三色蛍光体による蛍光灯

- 青 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ BAM (~460nm)
 - 緑 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (~540nm)
 - 赤 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (~610nm)
- (自然光のスペクトルとは異なる)





②硫化物蛍光体 (母相)

- ZnS : Ag,Cl (青, 450~470nm)
- ZnS : Cu,Au,Al (緑, ~530nm) } ブラウン管用
- BaAl2S4 : Eu (青) EL 用
- ZnS : Cu (緑) EL 用
- ZnS : Cu, ¹⁴⁷Pm (緑) 夜光塗料、~1995年
β線による励起

(比較) 長残光蛍光体 SrAl2O4 : Eu,Dy (緑)、紫外照射により~8時間程度蛍光

③希土類蛍光体 (付活剤が希土類)

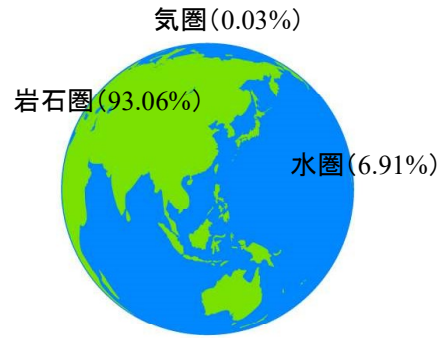
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl		Lv		
	*	→	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	*	→	As	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

(次ページ)

Y₂O₂S : Eu³⁺ (赤、630nm) ブラウン管用 (ZnS とセットで説明)
 BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu²⁺ (青、480nm) } PDP 管用
 (Y,Gd) BO₃ : Eu³⁺ (赤、593nm)
 Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ (黄 (緑+赤)、540nm) LCD バックライト、後述
 他、蛍光灯蛍光体 (上述) など

(参考 1) クラーク数と枯渇資源としての希土類
 地球上の地表付近に存在する元素の割合を火成岩の
 化学分析結果に基づいて推定した結果を存在率(質量
 パーセント濃度)で表したもの

- 1 酸素 49.5
- 2 ケイ素 25.8
- 3 アルミニウム 7.56
- 4 鉄 4.70 地殻までだと 34.63%、一位
- 5 カルシウム 3.39
- 6 ナトリウム 2.63
- 7 カリウム 2.40
- 8 マグネシウム 1.93
- 9 水素 0.83
- 10 チタン 0.46
- ...



© dak

Eu : 0.0001 Ce : 0.0045 Tb : 0.00008 希土類は存在割合が少なく、リサイクル要

(参考 2) プラズマディスプレイ (PlasmaDisplayPanel、PDP)

He,Ne,Xe の混合ガスに電圧を印加して気体を電離させ (プラズマ)、Xe から紫外線 (147nm) を発生させる。発生した紫外線が蛍光体に照射され、青・緑・赤の光が発光。

使用される蛍光体

青 MaMgAl₁₀O₁₇ : Eu²⁺

緑 Zn₂SiO₄ : Mn²⁺

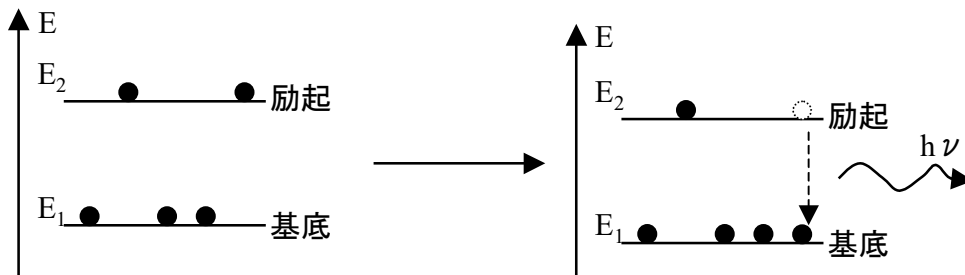
赤 (Y,Gd) BO₃ : Eu³⁺

蛍光寿命が短い蛍光体が良い

3.4 レーザー (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation : LASER) 誘導放出による光の増幅

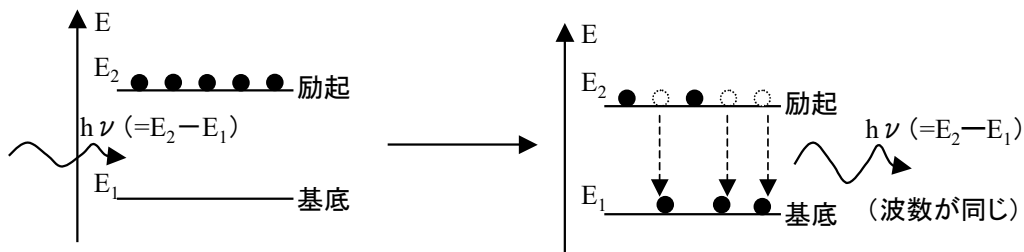
3.4.1 光の自然放出、誘導放出

① 自然放出



励起状態にある電子が基底状態に落ち込み、光を放出。
放出される光のエネルギー・方向は様々

② 誘導放出



電子が多く励起されている状態

($E_2 - E_1$) と同じエネルギーを持つ波長の光を照射すると、入射光と同じ波長、位相、進行方向の光を増幅して放出する。

下線：コヒーレント (可干渉)

3.4.2

3.4.1-②のように、誘導放出を行うためには、電子が高濃度で励起状態に存在しなければならない。

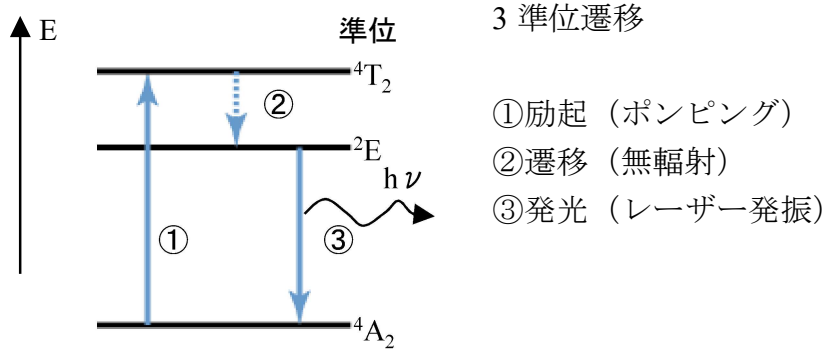
(反転分布 or 負の温度状態)

この状態を作り出すため、基底状態にある電子を、連続的に励起状態に励起させる：ポンピング (電圧や光照射 (ランプなど) により行う)

3.4.3 代表的なレーザー材料

①ルビーレーザー

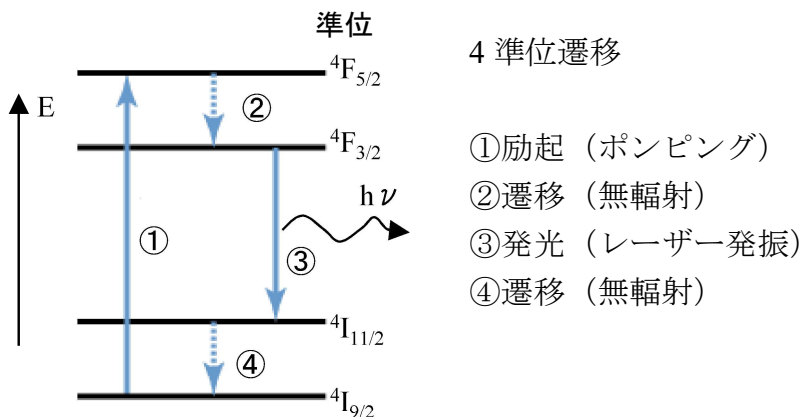
単結晶 Al_2O_3 に Cr を 0.01~0.5 (wt) % 固溶させた材料
 キセノンランプ (波長 100~350nm) でポンピング
 694.3nm でレーザー発振



(下準位が基底状態であるために占有率が極めて高く、かなり強力な励起を行わないと準安定状態と基底状態との間で反転分布を形成できない。効率は良くない。)

②ネオジ・ヤグレーザー (ネオジ: ネオジミウム・Nd)

ヤグ: YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ガーネット (Garnet) 構造
 単結晶 YAG に Nd を 0.3~2.0 (mol) % 固溶させた材料
 ヨウ化タングステンランプ (~300nm) でポンピング
 最も発振しやすいのは、 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ の遷移で 1063nm



(参考) 気体レーザー

基本原理は固体レーザーと同じ

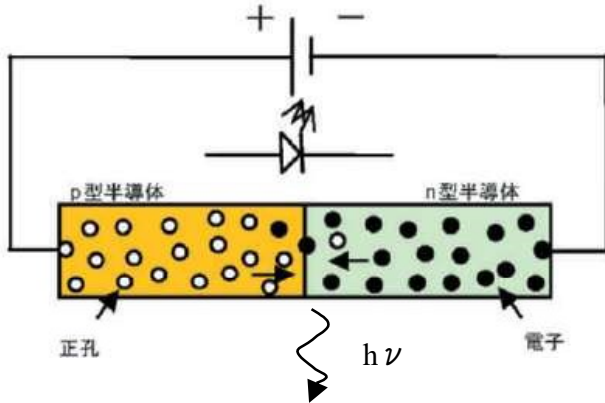
He-Ne (He90% : Ne10%) レーザー (632.8nm)、 CO_2 レーザー (10.6 μm)、アルゴンレーザー (488,514nm) などがある。

CO_2 レーザーは手術用なども

3.5 発光ダイオード (Light Emitting Diode LED)

(ダイオードの原理は 2.4 にて説明)

○発光ダイオードと発光原理

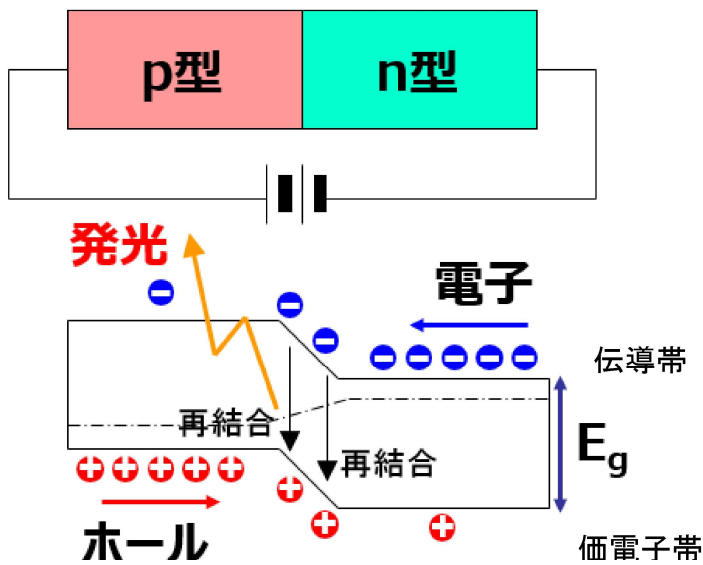


正孔・電子を注入した半導体を接合させる。このデバイスに p 側から n 側に電圧を印加すると、接合部に発光が起こる。
…p-n 間での正孔・電子 (再) 結合

発光波長は母層材料のバンドギャップ E_g で決まる。(3.1 参照)

n 型、p 型 (電子・正孔の注入) の半導体については、2.4 を参照

○LED のバンド接合図および発光



実際には、図の p 型・n 型半導体の間に、i 層 (intrinsic 層、真性半導体) を挿入する。

この I 層には p,n がたまりやすくなり (正孔、電子は n 層・p 層に侵入しにくい)、発光効率が上がる。

○発光ダイオードの種類と用途

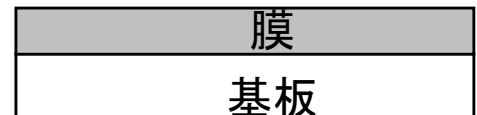
①赤外領域 (700nm 以上)

(In,Ga)(As,P)/InP 基板 1.3~1.55 μm (光ファイバ用)

(Al,Ga)As/GaAs 基板 $\sim 0.8\mu\text{m}$

GaAs/Si 基板 $\sim 0.9\mu\text{m}$

(膜)



近距離通信・リモコンの信号・CD の読み書き (レーザー)・光ファイバー通信信号

②可視領域

(a) 赤色 (600~700nm)

GaP:ZnO/GaP 基板

Ga(As,P)/GaAs 基板

(Al,Ga)As/ GaAs 基板

(b) 黄色 (560~nm)

In(Ga,Al)P/GaAs 基板

→添加剤 () 内で色味を調整

(c) 緑色 (500~nm)

Ga(P,N)/GaP 基板

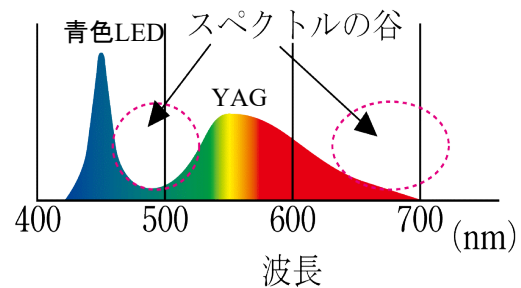
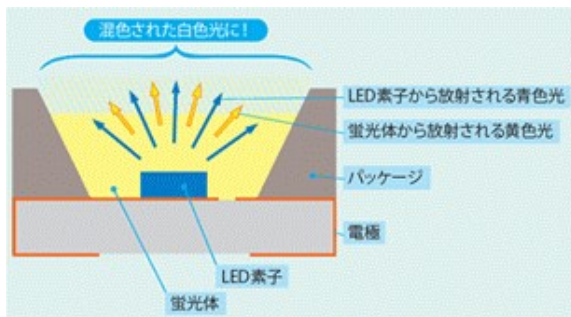
(In,Ga)N/Al₂O₃ 基板

(a)~(c)の用途：ランプ（車のテールランプも）、表示器、信号

(d) 青色 (450nm 程度)

GaN/Al₂O₃ 基板

ランプ・照明・YAG:Ce と足し合わせて白色 LED



～雑談～ イカ釣り漁船の光源

水中では緑～赤色の光が吸収

→青色がよく透過する

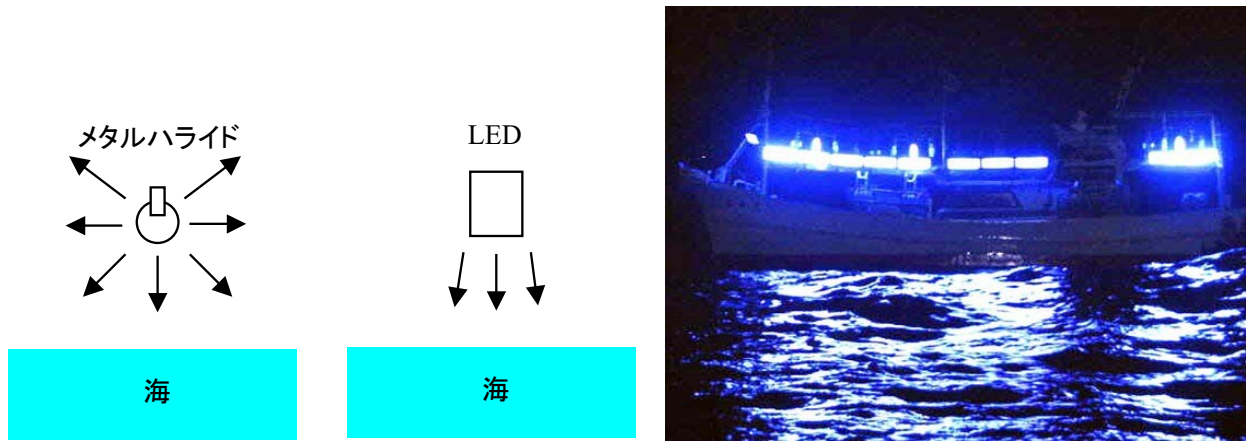
イカの視感度（大体の水中の生物も）は青色が良い（～480nm）

これまでは白色光（ヨウ化タングステンランプ、白色光）が使用されていた。

このランプでは、緑～赤～赤外光を無駄にしている。

LED は発光効率が良く（消費電力が小さく、かつ寿命が長い）、しかも青色 LED はイカの視感度の良い青のみを放射。

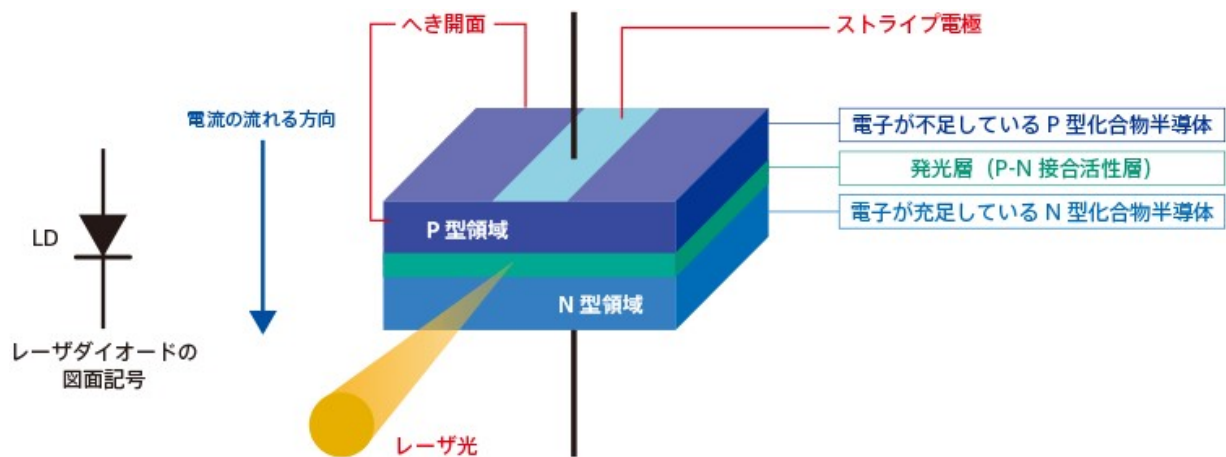
…イカ釣り漁船のランプを青色 LED に変える試みがある。



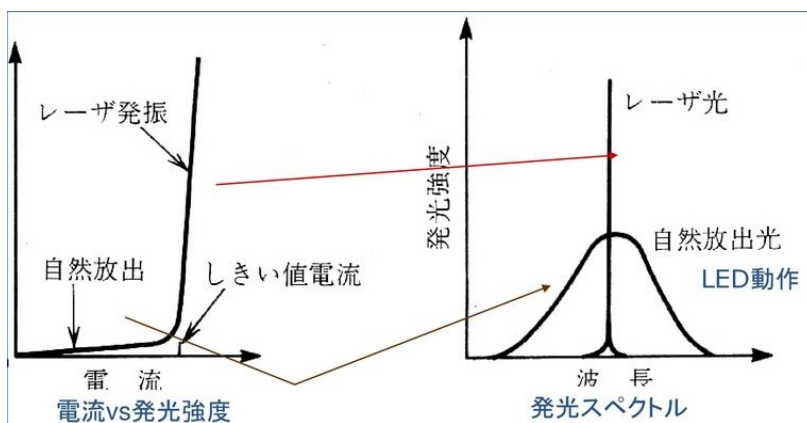
メタハラは捨てる光が多い LED は捨てる光が少ない
 (放射状に発光) 海側にのみ発光

○半導体レーザーダイオード

発光原理は LED と同じ、レーザー発振はレーザーと同じ原理。
 半導体 (p,i,n) を接合させる。



「i 層 (intrinsic、真性半導体)」に電子と正孔を閉じこめ、効率的に再結合発光させる。
 へき開面 (+研磨面、良く反射する) で光が反射する。(レーザー光の入射光になる)
 ある電流値 (しきい値) 以上でレーザー発振が行われる。



通常のレーザー光と同様、指向性、コヒーレント光である。

用途

レーザープリンター：レーザーによるトナーの焼き付け

CD・DVD（ブルーレイも）：情報の読み書き

（応用）CD・DVDの情報量

レーザーの焦点面積は、波長の2乗に比例する。

書き込み密度を上げるためには、より短波長のレーザーが望まれる。

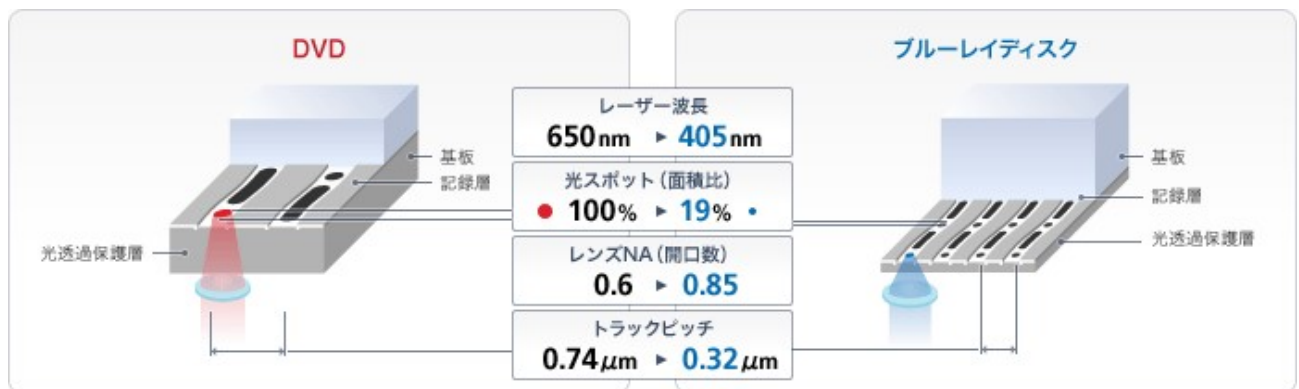
（単位面積当たりの書き込み量との関係）

ソニーのブルーレイ：405nm（青紫色、n-AlGaIn-I-InGaIn-p-AlGaIn）1層だと25G

→最近では2層書き

通常のDVD：650nm（赤色、GaAs）5GB

…通常のDVDの10枚分程度となる



3.6 クロミズム

クロミズム：外部からの刺激により、物質の色が可逆的に変化する現象

 フォトクロミズム（光）、エレクトロクロミズム（電気）、サーモクロミズム（温度）などがある

○フォトクロミズム

物質が光を照射されることで着色し、暗所では元に戻る現象