

物理学科3・4年次  
応用物理学第1  
第2回光る半導体

佐藤勝昭

# 光る半導体

- 半導体にバンドギャップより高い光子エネルギーの光を照射すると、光が吸収され、電子が価電子帯から伝導帯に励起され、価電子帯にホールが生成されます。
- この状態は、平衡状態ではないので、励起光を切ると励起された電子が価電子帯に戻り、ホールと再結合し、基底状態に戻ります。戻るときに、励起状態で持っていたエネルギーを光として放出する場合と、格子振動を通して熱になる場合があります。前者をルミネセンスといいます。

# さまざまなルミネセンス

- 半導体において価電子帯の電子を伝導帯に励起する方法には、光の照射だけでなく、電界の印加、電子の注入、電子線の照射などがあります。
- **光**で励起：フォトルミネセンス(**PL**)
- **電子線**で励起：カソードルミネセンス(**CL**)
- **電界**で励起：エレクトロルミネセンス(**EL**)
- **キャリア注入**で励起：注入形エレクトロルミネセンス(**LED**)

# フォトルミネセンスの例(1)

- 蛍光体を知っていますか。蛍光体は、蛍光ランプのガラスの内側の壁に塗布されています。
- 蛍光ランプでは、水銀・アルゴン気体中の放電によって生じた紫外線が管壁の蛍光体を励起し、基底状態に戻るときに可視光線を出す現象を用いています。
- ランプ用蛍光体は酸化物・ハロゲン化物を母体とし、発光中心となる希土類や遷移元素が添加されています。



Blue	$(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$
Green	$\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$
Red	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$
White	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb},\text{Mn}$

# フォトルミネセンスの例(2)

- プラズマディスプレイ(PDP)

- 微小電極間で放電

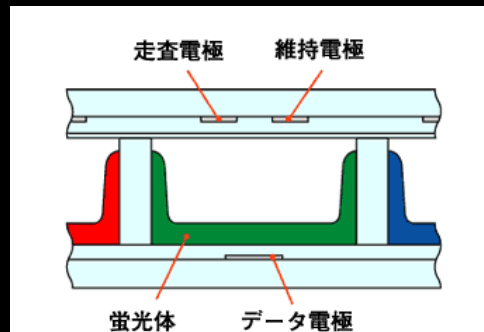
- 気体原子が励起

- 紫外線を放出

- 紫外線が蛍光体を励起

- 可視光発光

- カラーPDPの原理は蛍光ランプとよく似ており、極小の蛍光ランプが無数に並んで1枚の画面を作っていると考えられる。



PDP用蛍光体は、酸化物を母体とし、発光中心となる希土類や遷移元素が添加されている。

Blue BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu

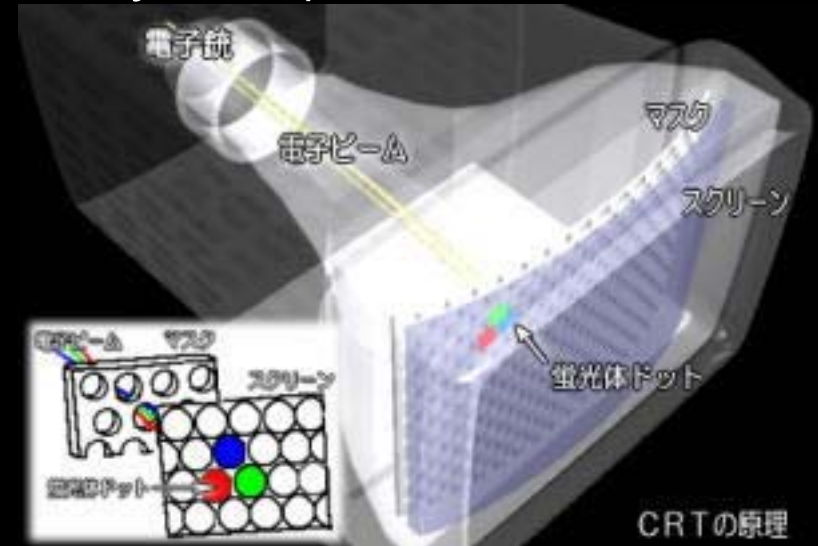
Green Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn

Red (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu

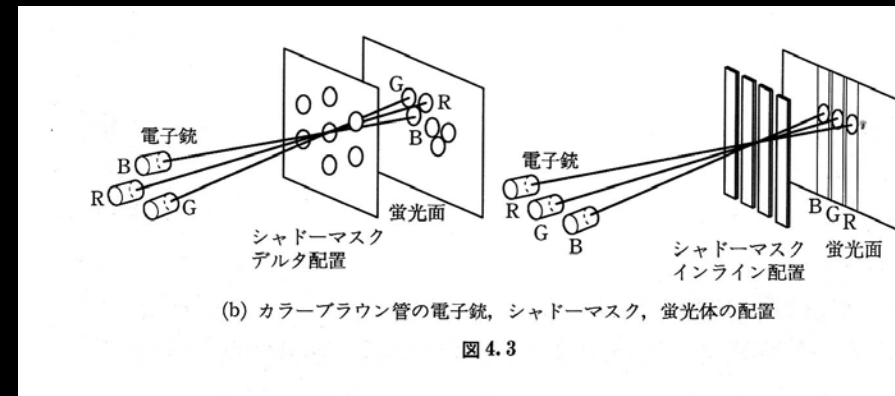
# カソードルミネセンスの例1

ブラウン管(CRT=cathode ray tube)

- 赤、緑、青の微小な領域に蛍光体が塗り分けられており、各発光色に対応して、3本の電子銃が用いられ、別々に強度を制御された電子ビームが蛍光体を励起し発光させる。
- 蛍光体として不純物を添加した半導体が使われる。



CRTの原理



CRT用蛍光体

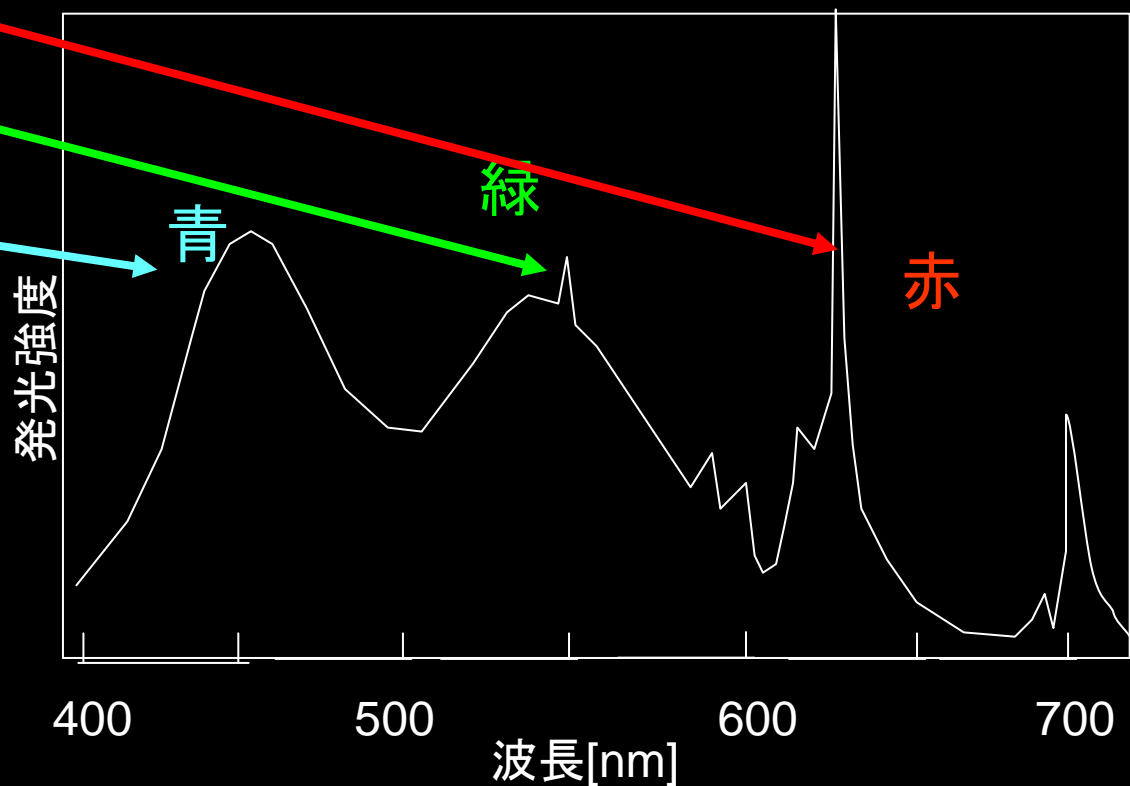
Blue ZnS:Ag,Al

Green ZnS:Cu,Al

Red  $Y_2O_2S:Eu$

# カラーCRTの蛍光体

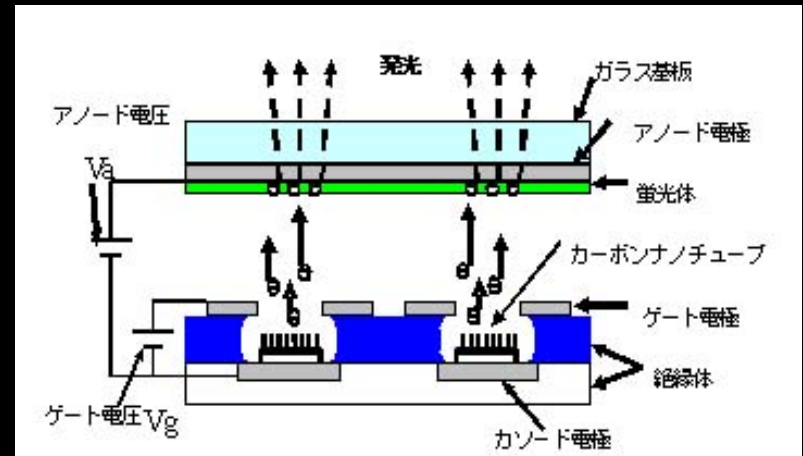
- 赤:  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$
- 緑:  $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$
- 青:  $\text{ZnS}:\text{Ag}$



# カソードルミネセンスの例2

## FED(電界放出型ディスプレイ)

- FEDは、真空の空間が二つのガラスシートによってはさまれたものになっている。
- そのガラスシートのうち、カソード(陰極)からは電界放出によって電子が放たれる。このときの電子はカソードとゲート電極の間の電圧の差によって生じる。
- 真空中に放出された電子はアノード(陽極)の方に向かって進み、途中で蛍光体に衝突して光を放つ。こうして、RGBの三つの蛍光体一組から発せられた可視光が、ディスプレイの1ピクセルに相当する。



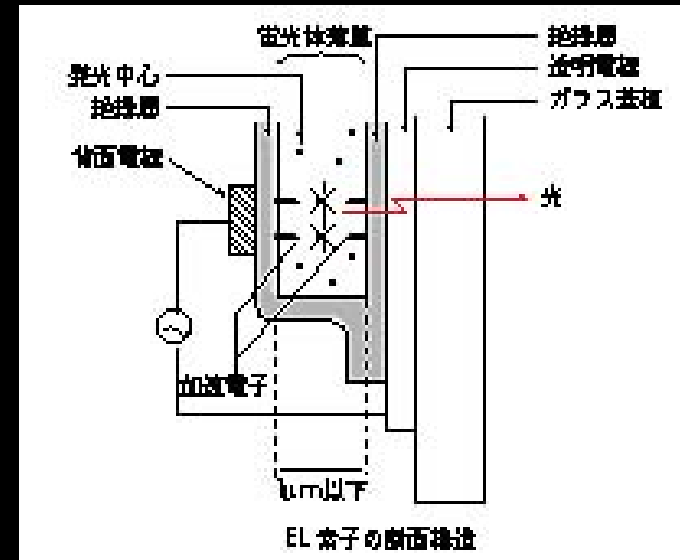
カーボンナノチューブを用いたFED



# エレクトロルミネセンスの例1

## 無機エレクトロルミネセンス

- 電子が電界により絶縁体/ZnS界面から放出される
- 電界で加速されホットエレクトロンとして移動
- ホットエレクトロンがMnなど発光中心に衝突
- 発光中心の電子系が励起される
- 励起状態から光を放出して基底状態に戻る

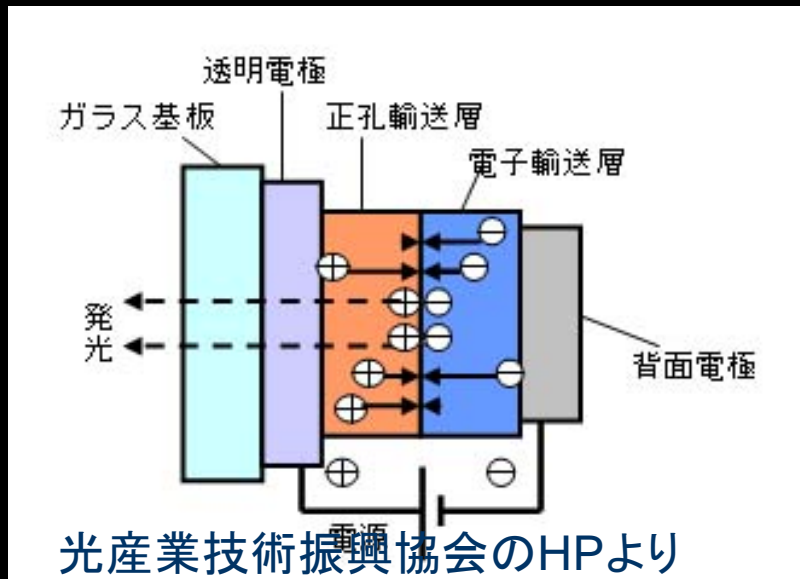


TDKのHPより

# エレクトロルミネセンスの例2

## 有機エレクトロルミネセンス

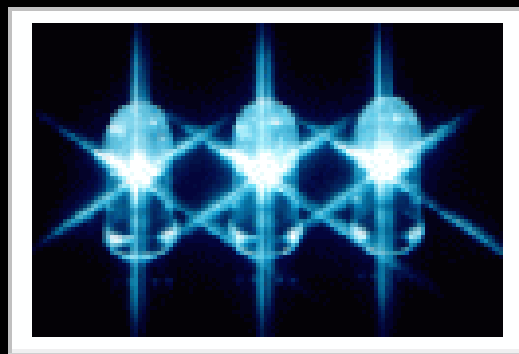
- 有機ELは、有機発光層を金属電極と透明電極ではさんだ構造をとっている。
- 金属電極と透明電極との間に電圧を加えると、有機分子上を電荷が対向電極に向かって移動する。この移動中に、ホールと電子が出会うと、有機発光層の中で再結合し、この時エネルギーを放出する。このエネルギーによって有機発光層が発光する。(有機LEDともいう)



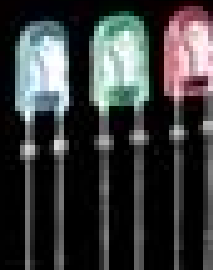
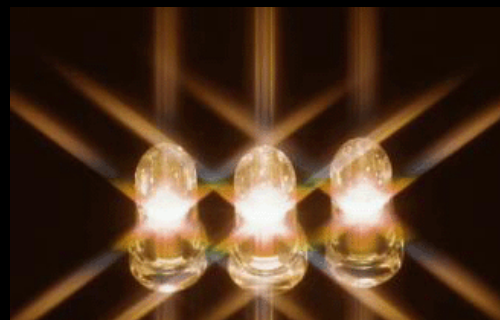
# 注入型ルミネセンス(LED)

LED=light emitting diode

- 半導体pn接合を順バイアスして、電子とホールをpn境界付近に導き、再結合の際に発光させる。
- 発光効率が高く、熱を出さない。
- 以前は、青色発光がむずかしかったが、窒化物系の半導体の開発により、高効率の青色発光ダイオードが市販されるようになった。



日亜 青色LED

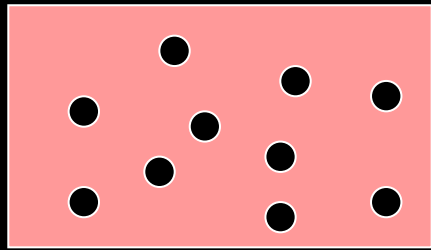


豊田合成 3色LED

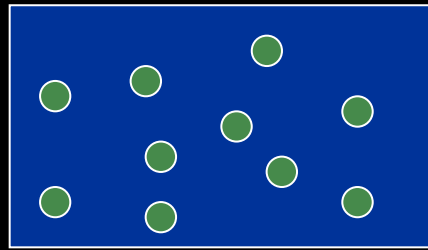
# 交通信号機が変わった



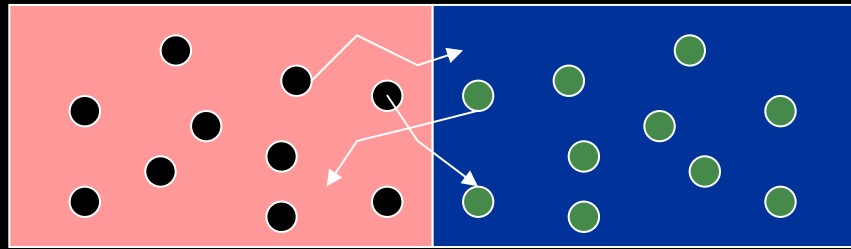
# 半導体pn接合



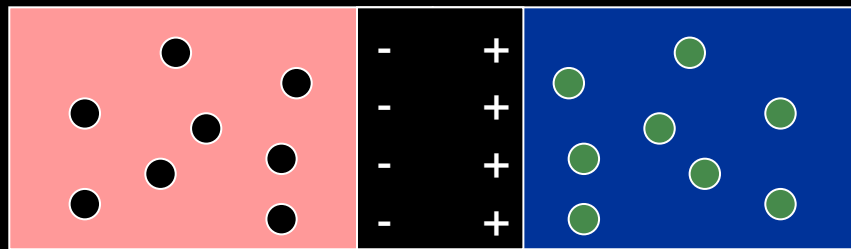
P形



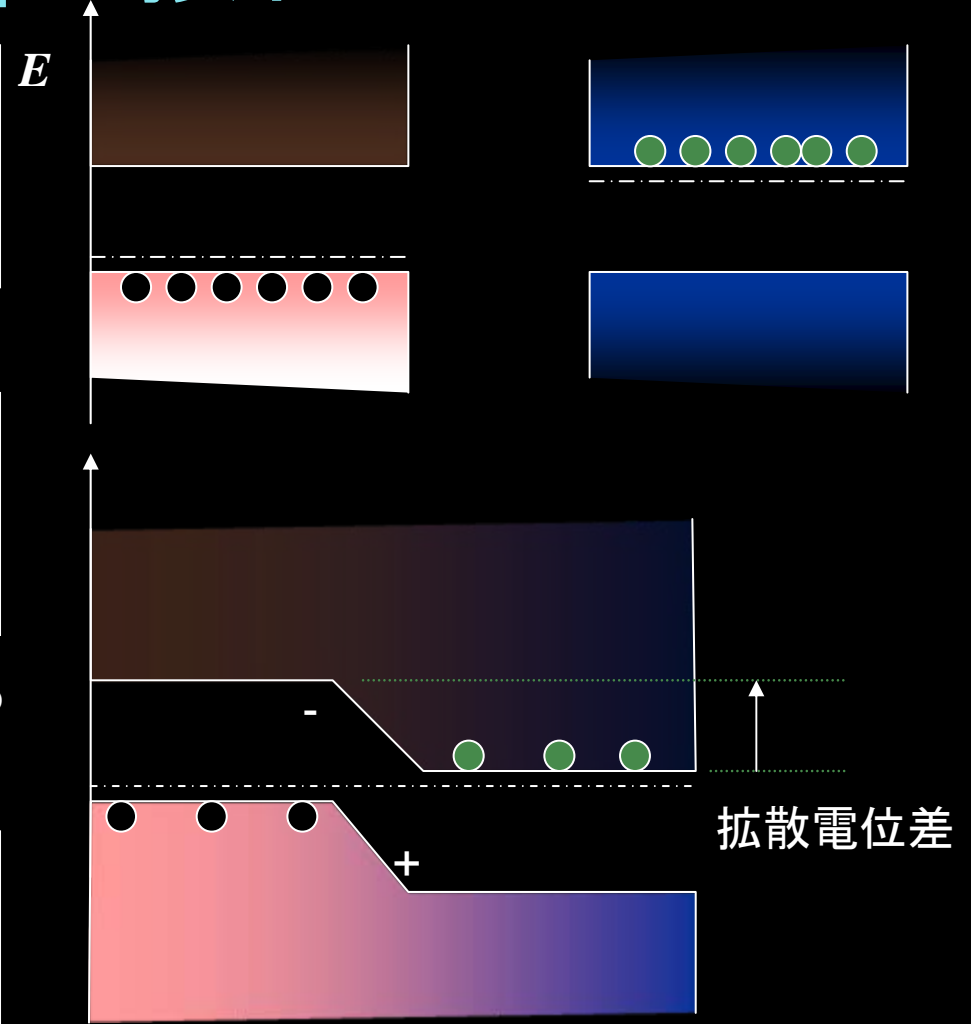
N形



P形とN形を接合するとキャリア拡散が起きる

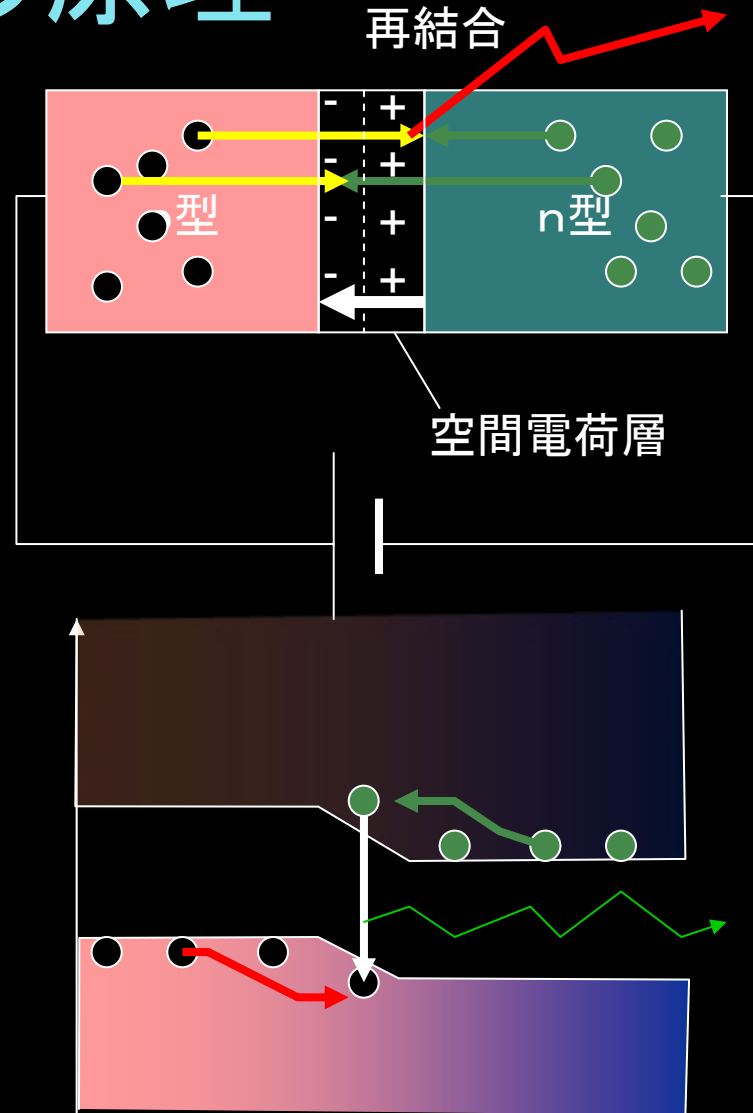
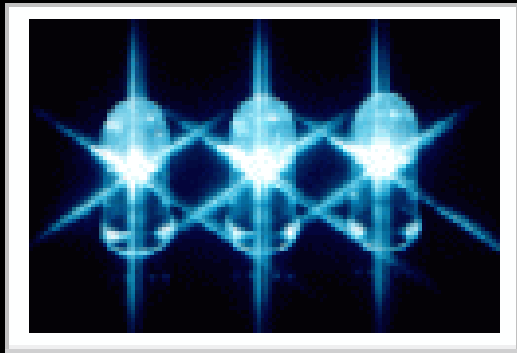


拡散電位差

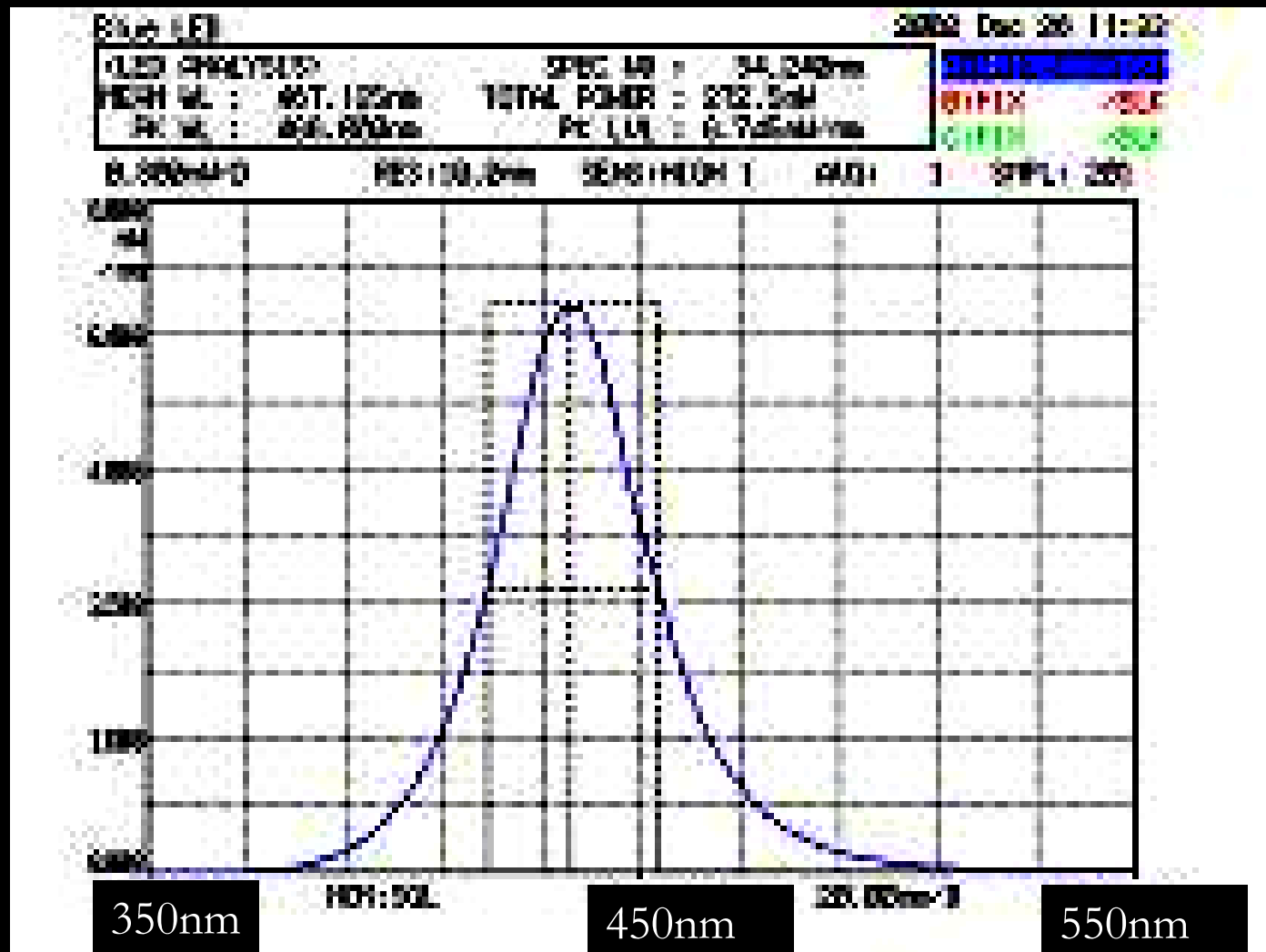


# LEDの原理

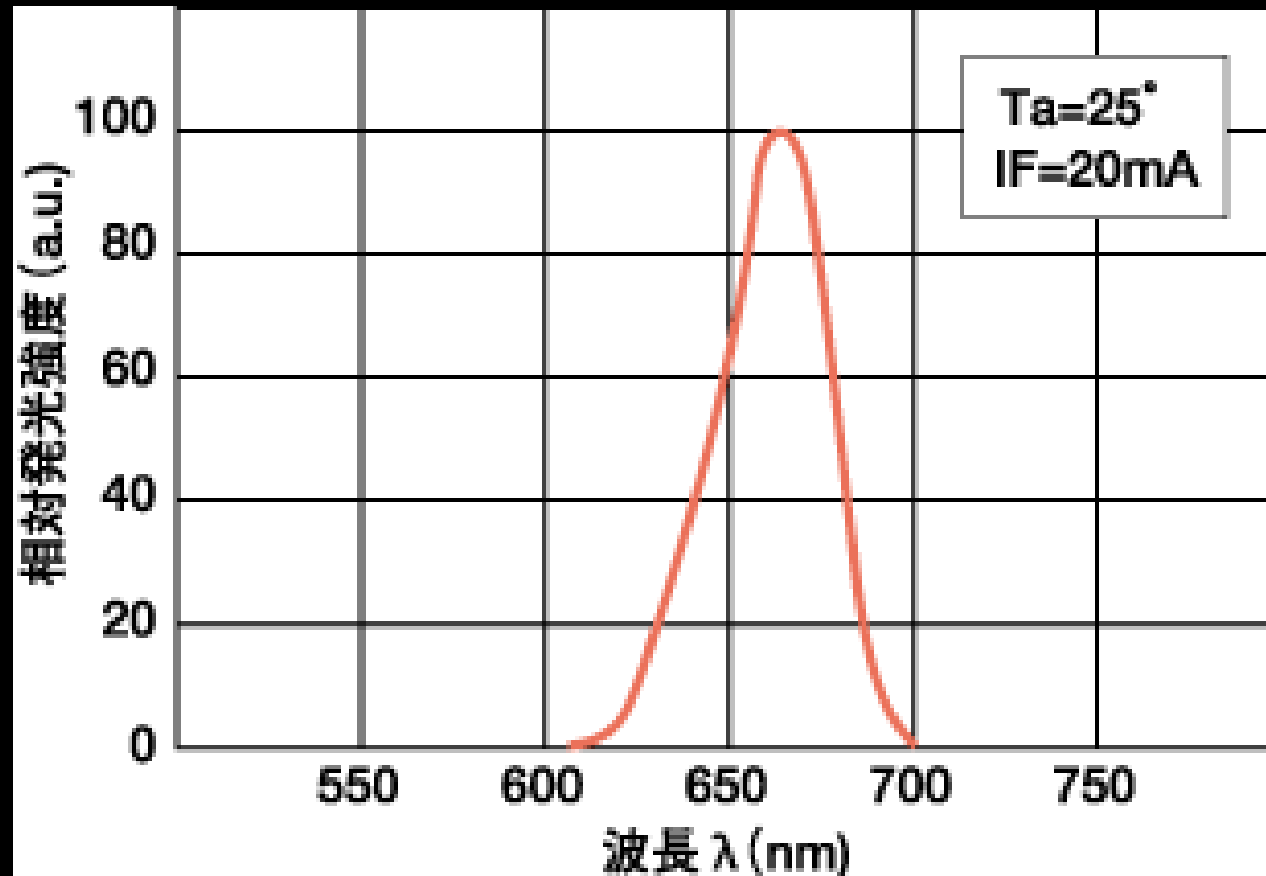
- pn接合を順バイアス
- 電子は、p層に注入
- ホールはn層に注入
- 界面付近で再結合



# 青色LEDの発光スペクトル



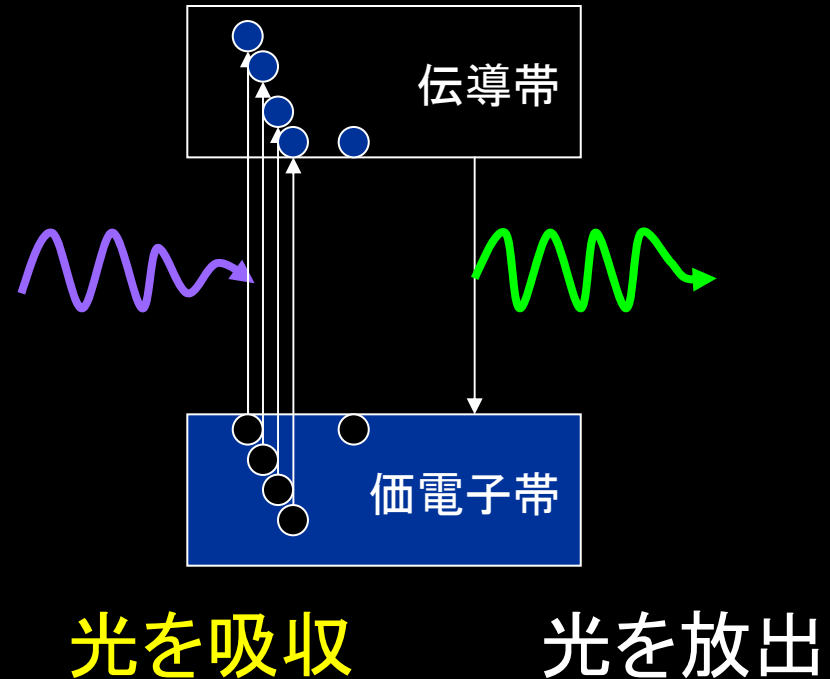
# 赤色LEDスペクトル





# 半導体のフォトルミネセンス(PL)

- 光子( $h\nu > E_g$ )入射
- 価電子帯から伝導帯へ電子が遷移
- 伝導帯に電子、価電子帯にホール生成
- 電子、ホールが移動
- 再結合してエネルギー差を光子として放出



ちょっと背伸び

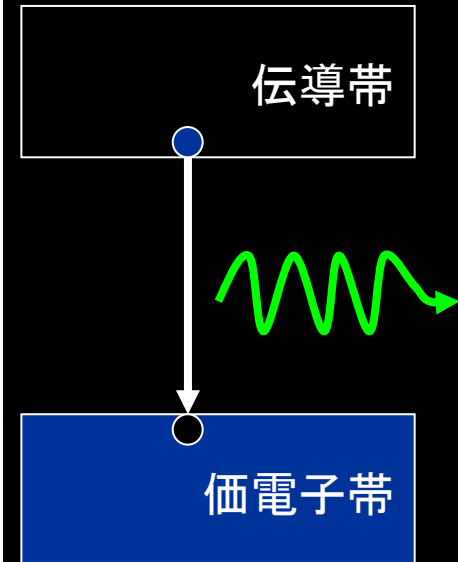
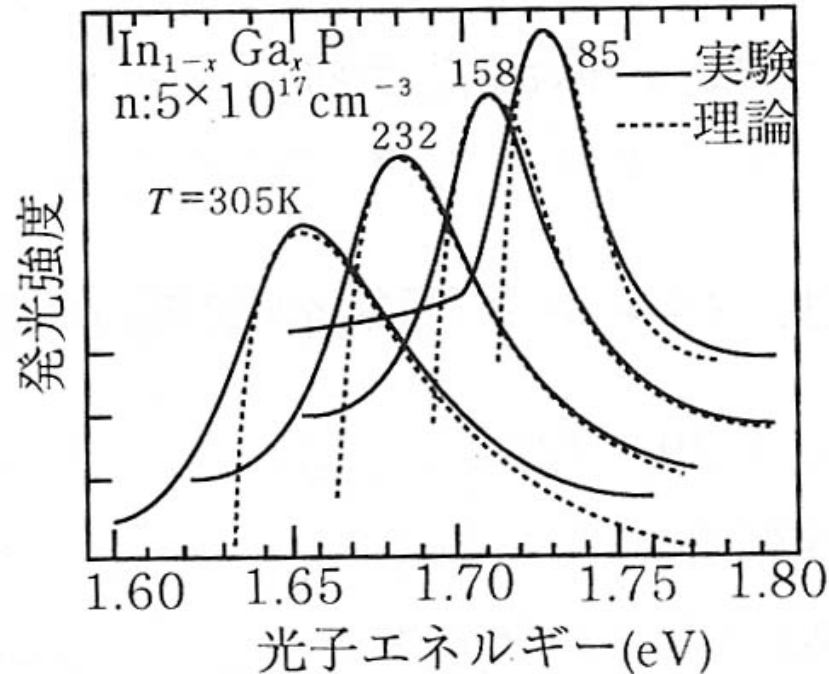
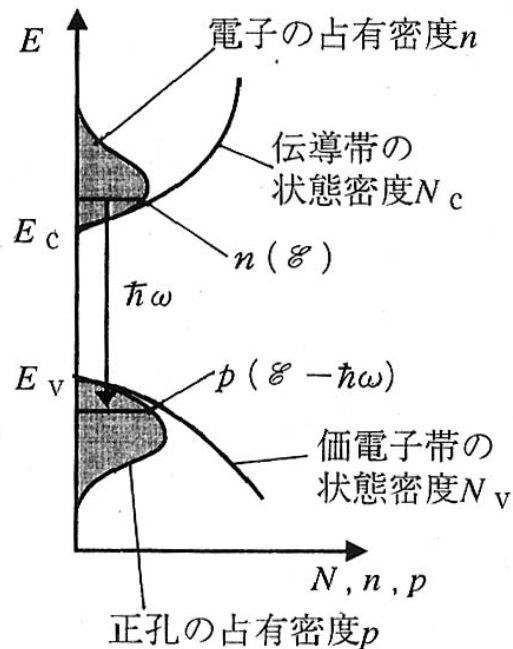
## さまざまなフォトルミネセンス(PL)の過程

- 半導体のPLにはバンド間の直接再結合だけでなく、不純物準位を介した再結合過程がある。
  1. バンド間直接再結合(Band to Band)
  2. バンド・不純物準位間再結合(Free to Bound)
  3. ドナー・アクセプタ対再結合(DAP)
  4. 励起子再結合(EX)
  5. 原子内(局在準位間)再結合(Intra-atomic)

# ちょっと背伸び

## 1. バンド間直接遷移による発光

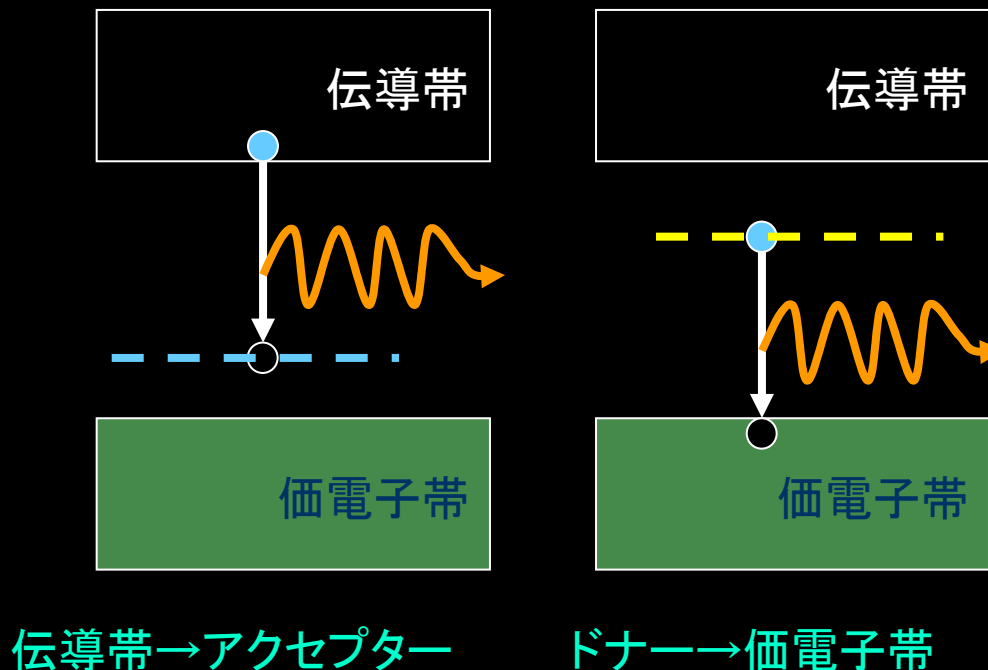
- 伝導帯電子と価電子帯  
ホールの直接再結合



ちょっと背伸び

## 2. バンド・不純物準位間遷移

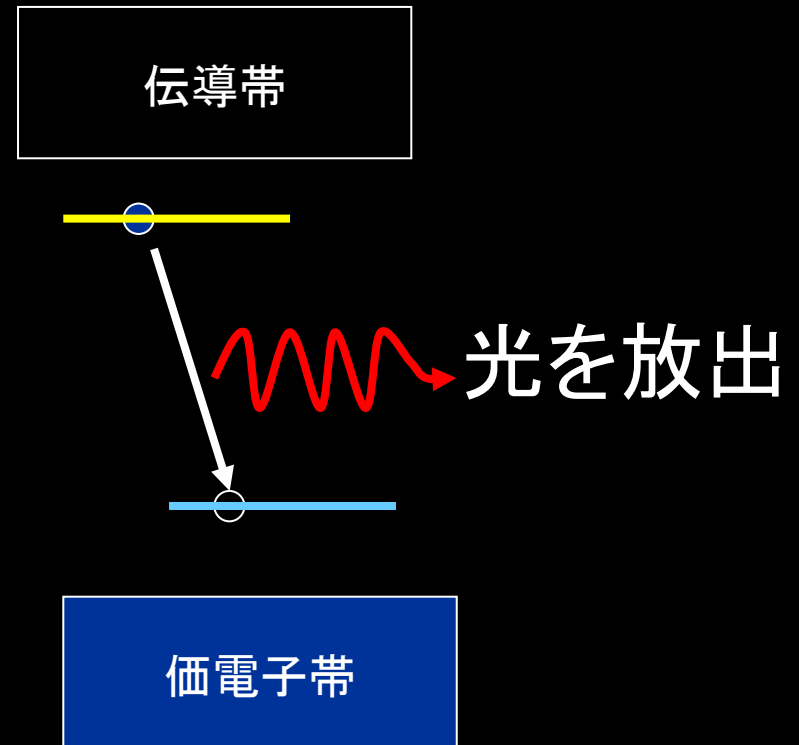
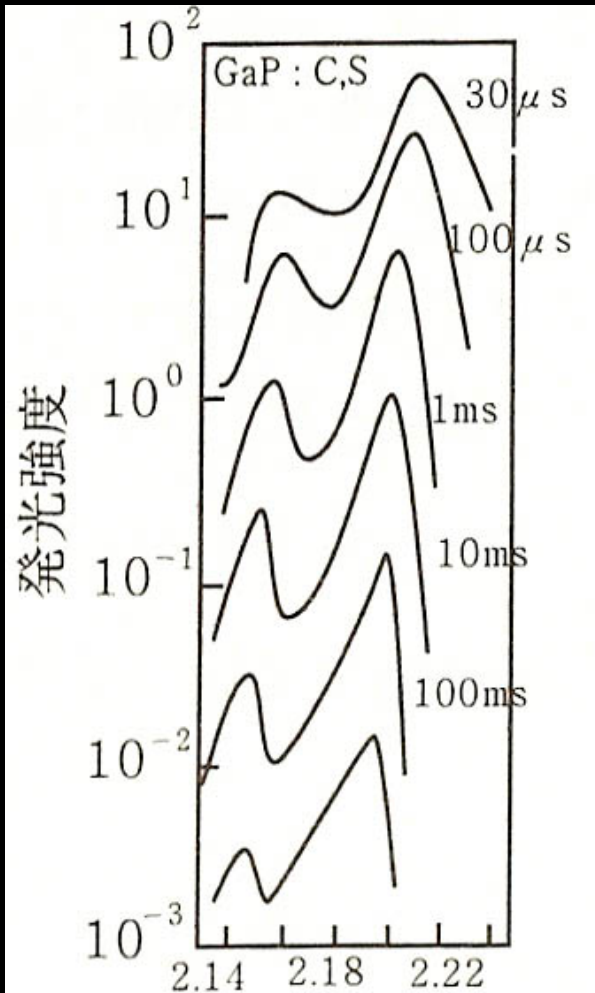
- 伝導帯電子と、アクセプターに束縛されたホールの再結合 Free to Bound Transition (FB)
- ドナーに束縛された電子と価電子帯ホールの再結合 Bound to Free Transition (BF)



ちょっと背伸び

### 3. ドナーアクセプター対再結合

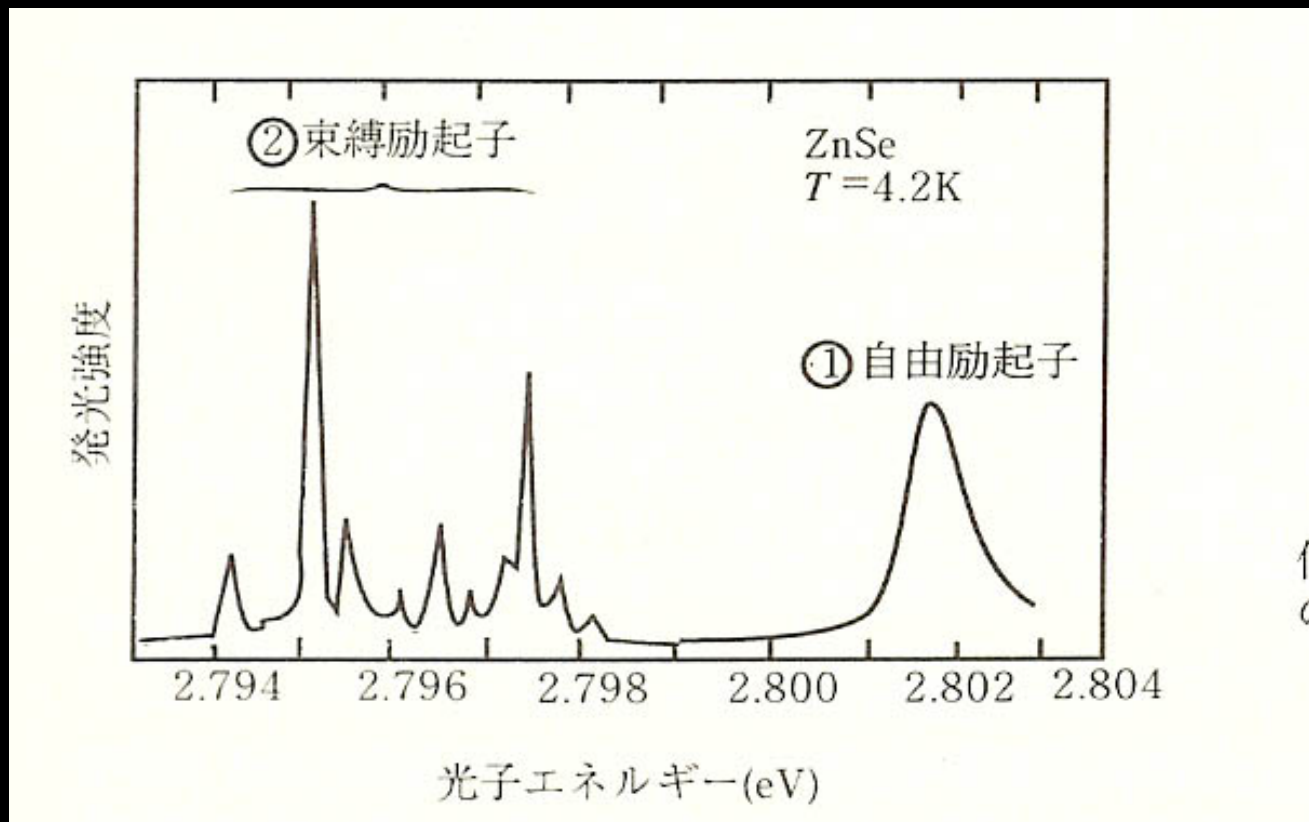
- ドナーに捉えられた電子とアクセプターに捉えられたホールとの再結合



ちょっと背伸び

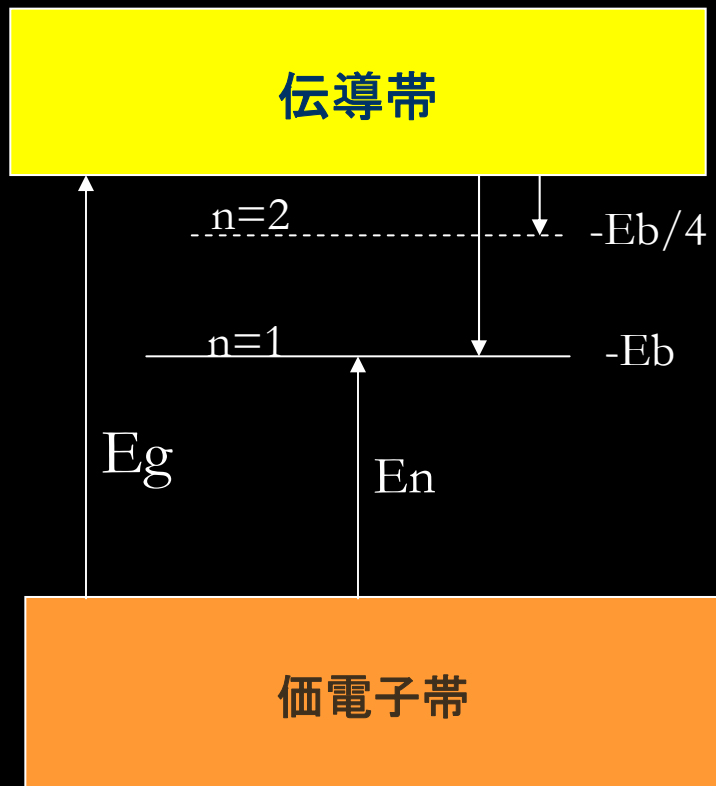
## 4. 励起子再結合

- 自由励起子(電子とホールがクーロン力で束縛された状態)
- 束縛励起子(電子とアクセプタホールが束縛された状態)

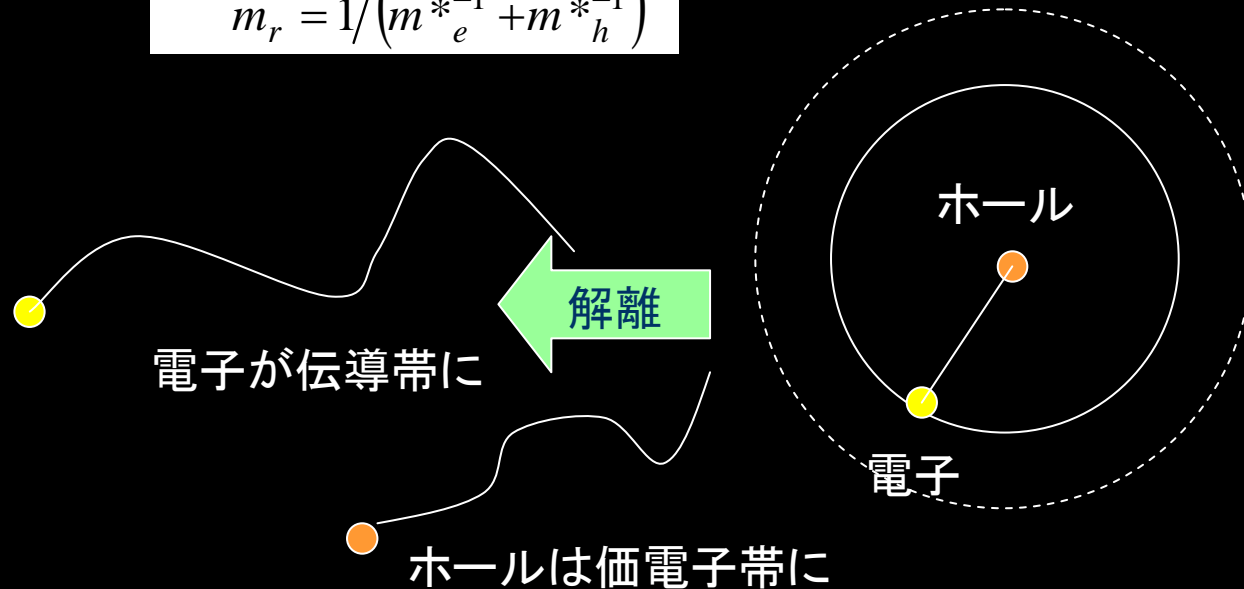


# 自由励起子とは

- 電子・ホールがクーロン力で束縛された状態



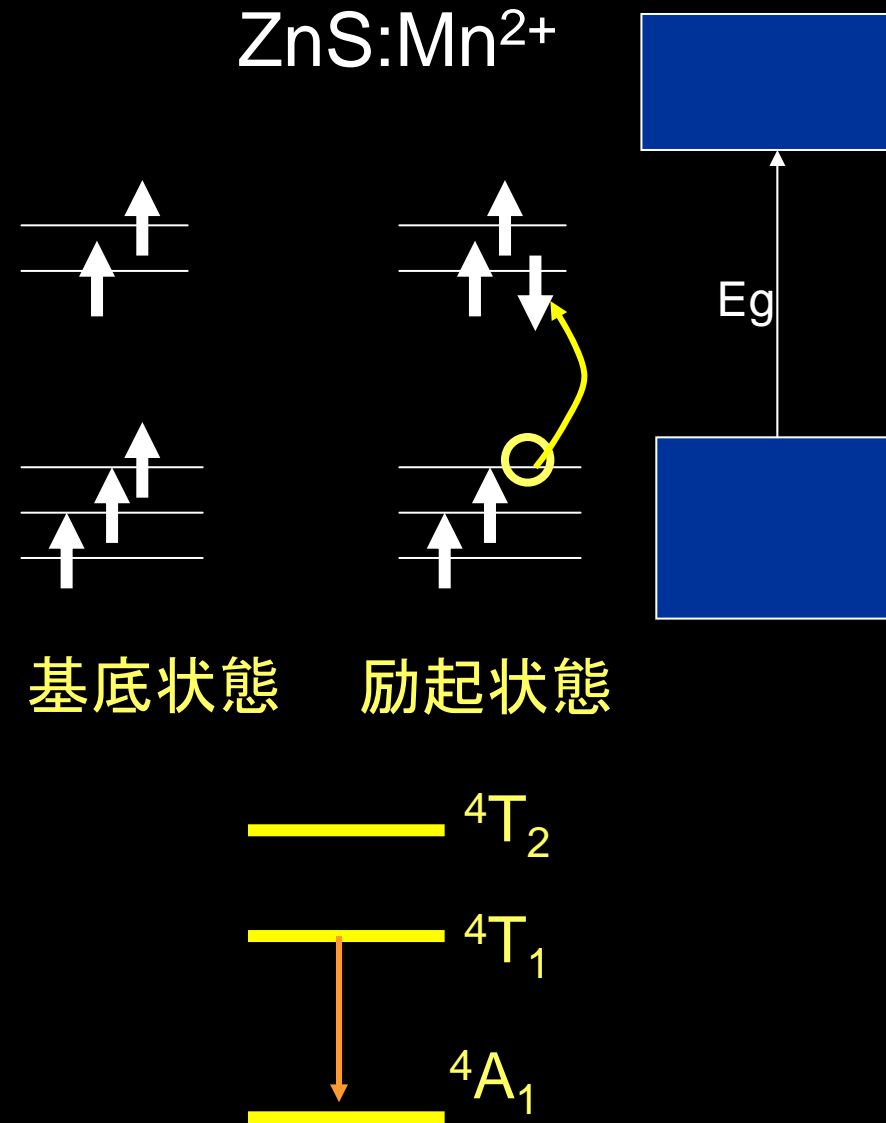
$$E_n = E_g - \frac{E_b}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$
$$M = m_e^* + m_h^*$$
$$E_b = \frac{e^4 m_r}{8h^2 \epsilon^2} = E_{H_2} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{m_r}{m_0}$$
$$m_r = 1 / (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})$$



ちょっと背伸び

## 5. 原子内再結合

- 半導体や酸化物中に添加された希土類の4f軌道や遷移金属の3d軌道は原子付近に局在し、多電子状態を作っている。
- このようなd電子、f電子の関与した内殻遷移が蛍光体では利用される。





## 第2回の問題

- LEDの原理について説明せよ。(キーワード: pn接合、順バイアス、再結合)