

材料デザイン学 第 11 回

光学的特性 / 発光デバイス

岸田 逸平

2015 年 10 月 6 日

目次

1	ダイオード	2
2	発光ダイオード, LED	2
3	バンド構造	3
3.1	パウリの排他原理	3
3.2	結晶中の電子の準位	4
3.3	バンドギャップ	5
3.4	キャリアと不純物準位	6
3.5	運動量も含めたバンド構造	8
4	発光ダイオードに必要な特性	10
4.1	Si は発光しない	10
4.2	光の三原色	11
4.3	青色 LED	11
4.4	バンドギャップ以外に解決すべき課題	12
4.5	現在、LED に残されている課題	12
5	まとめ	13
5.1	小レポート	13

前回は半導体の話をしたが、今回は特に LED (発光ダイオード) に注目してみよう。

1 ダイオード

LED はダイオードの一種なので、まずダイオードの一般論について述べる。

p 型半導体では正孔がキャリアとなり、n 型半導体では自由電子がキャリアとなる。(Fig. 1(a), (b)) ここで、p 型と n 型半導体を直接接合した素子を考える。このような素子では、一方向にのみ電流を流すという _____ 作用が生じる。

順方向 この素子に対して Fig. 1 (c) の方向に電圧をかけた場合、p-n 接合界面を挟んで各キャリアが集まるように移動し、p-n 接合界面近傍で正負のキャリアが _____ する。この方向の電流は連続的に流れる。

逆方向 この素子に対して Fig. 1 (d) の方向に電圧をかけた場合、p-n 接合界面を挟んで各キャリアが離れるように移動し、電極端近傍で滞留してしまい、電流は継続的に流れない。

*1

エネルギーのやりとり

ダイオードの順方向に電流を流すと p-n 接合界面で自由電子と正孔が結合し、対消滅する。この際、自由電子と正孔の準位差 (バンドギャップ) に相当するエネルギーが _____ される。これはエネルギー保存則の一つの表現とも言える。電子や正孔はエネルギーを失うが、系全体ではエネルギーの総量が保存されなければならない。通常ダイオードでは、 _____ エネルギーの形態でエネルギーが放出されることが多い。

2 発光ダイオード, LED

発光ダイオードはダイオードの一種である。前節で述べた通常ダイオードと同様に、整流作用を有し、順方向には電流を流すが逆方向には電流を流さない。^{*2}順方向に電流を流したときに p-n 界面近傍でエネルギーを放出する。ここまでは両者で共通である。通常ダイオードと大きく異なるの

*1 ここで示したのが高校で習う物理で理解できる程度の説明である。しかし、これは簡略化しすぎていて現象を説明し切れていない。たとえば、

- Fig. 1 (c) の p-n 界面近傍で正負キャリアの対消滅が生じているが、Fig. 1 (d) の p 型半導体と導線の界面近傍では正負キャリアの対消滅が生じないのは何故か？
- Fig. 1 (c) の p 型半導体と導線の界面近傍では正負キャリアの対生成が生じているが、Fig. 1 (d) の p-n 界面近傍で対生成が生じないのは何故か？

このあたりのことはより正確には、バンド構造とフェルミエネルギーの変化という形で理解できるが、例によって本講義では割愛する。本講義は特定の領域を深く掘り下げるのが主眼ではない。

*2 ただし、耐電圧は低く、実用に耐えるものではない。

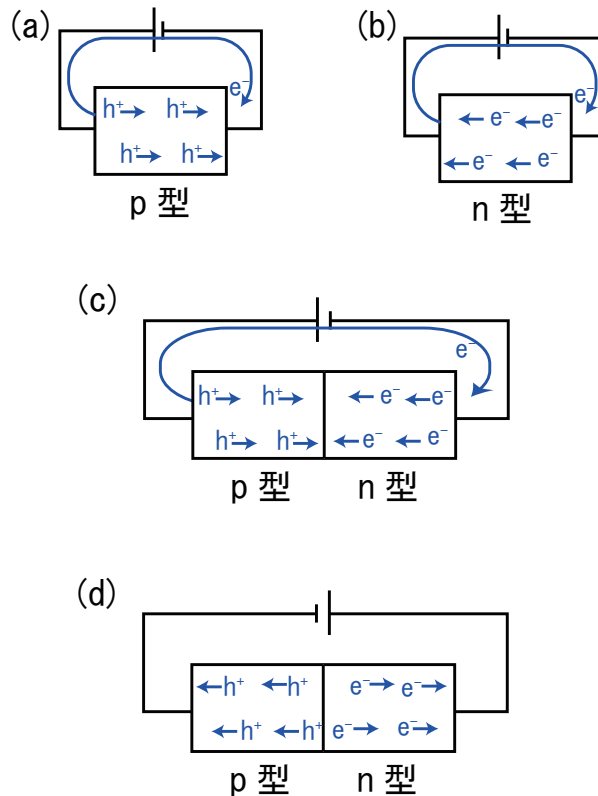


図 1 (fig20131219f)

は、発光ダイオードでは放出されるエネルギーが主に _____ エネルギーである、という点である。

では、放出されるエネルギーの形態はどのように決まるのだろうか。それを知るには物質中の電子の挙動をもう少し詳しく知る必要がある。

3 バンド構造

3.1 パウリの排他原理

_____ に拠れば、2つ以上の電子は全く同じ状態を取ることはできない。状態とはとりあえずエネルギー準位だと思っておこう。^{*3} 結晶では電子が取り得る状態には制限があり、Fig. 2 のような形状をしている。

異なる状態を下から順に埋めていき、完全に占有されたバンドは充満帯と呼ばれる。半導体

^{*3} 正確には、主量子数・方位量子数・磁気量子数・スピン磁気量子数の4つの量子数がある。複数の粒子のどの2つも、4つ全ての量子数が同じになっているものがないということ。

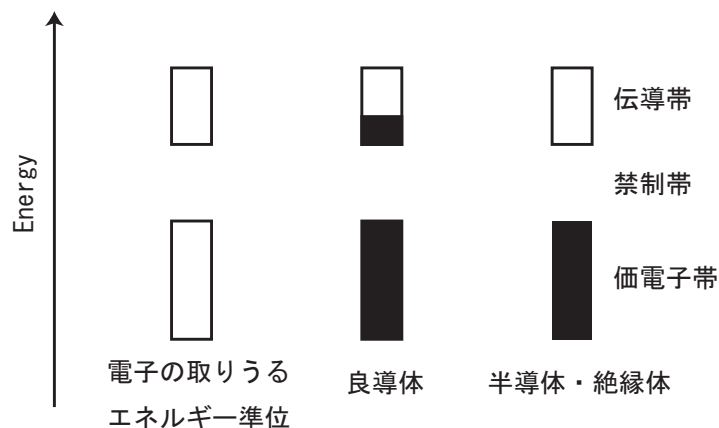


図 2 (fig20111110a)

において充満帯は _____ と呼ばれる。^{*4} 価電子帯の直上には電子が取る
 ことができない _____ が存在し、その上に _____ が存在す
 る。禁制帯のエネルギー的な幅を _____ と呼ぶ。半導体の電子物性は主にこの
 _____ によって決定される。

3.2 結晶中の電子の準位

物質を構成する原子の数が増えるほど、その間の相互作用の数が増える。単原子では 1 つの準位
 を持つ _____ だったものが、アボガドロ数 N_A 個オーダーの多原子では orbital
 が密集してほとんど連続したバンド (帯) のように見えるようになる。これを示した模式図を Fig. 3
 に示す。図右端では連続しているように見えるが、実質は 1 本ずつの orbital の集合である。その
 ため N_A 個の原子からなる結晶で N_A 本の orbital からなるバンドならば、そのバンドには電子を
 _____ 個しか収容できない。

Q. マクロな (たとえば 1 mol の原子からなる) 固体とかでは電子がものすごく沢山ある筈なの
 に、価電子帯チョッキリになるの？

固体に含まれる原子 1 個ごとに、1 つの軌道が追加される。その数がアボガドロ数程度の巨大な数
 になって帯のように見えたとしても、それは 1 つ 1 つの軌道の集合体であり、それに対応した数の軌
 道が含まれる。電子も同様に個数に対応した数だけが固体に含まれる。

^{*4} 良導体において中途半端に満たされたバンドも価電子帯と呼ばれる。

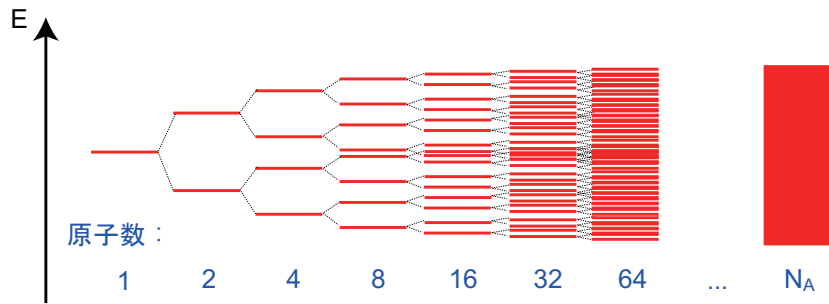


図3 (fig20121113d) 物質を構成する原子数と準位の関係の模式図。アボガドロ数 N_A 個オーダーの原子の集合により、準位の数が増加して帯状に広がる。右端では塗り潰されたように見えるが、これは orbital を電子が占有している事を表したのではなく、orbital が密集していることを示している。

3.3 バンドギャップ

1 個の原子でも複数の orbital を持っていた。多原子からなる固体では、このそれぞれの orbital に由来するバンドが構成される。^{*5}よって、固体は orbital の集合であるバンドを複数持つことになる。

電気的中性条件により、物質は原子核の正電荷に対応する数の電子を内部に持つことになる。固体中の電子は、それらのバンドの中でエネルギーの低いところ (orbital) から占有していく。下から 2 番目のバンドまで丁度埋まった場合の模式図を Fig. 4 に示す。この図では下から 2 番目までを完全に占有して 3 番目のバンドは完全に非占有となっている。また、Fig. 2 を再度見ておこう。

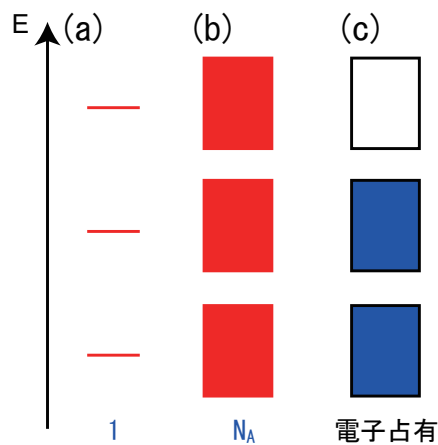


図4 (fig20121113e) 結晶のバンド構造と電子占有の模式図。

*5 幅が重なっていけばエネルギー的には 1 つに見えてしまうこともある。

3.4 キャリアと不純物準位

Q. 半導体の電気伝導度は構造敏感・構造鈍感のどちらか？ _____

真性半導体 完全結晶の真性半導体の中で電気伝導を担うキャリアは、絶対零度においてゼロである。有限の温度においては、自由電子、正孔の対が熱的に励起して生じる。(Fig. 5) によって、半導体の電気伝導度は温度上昇と共に _____ する。これは金属の電気伝導度が温度上昇と共に _____ するのと対照的である。

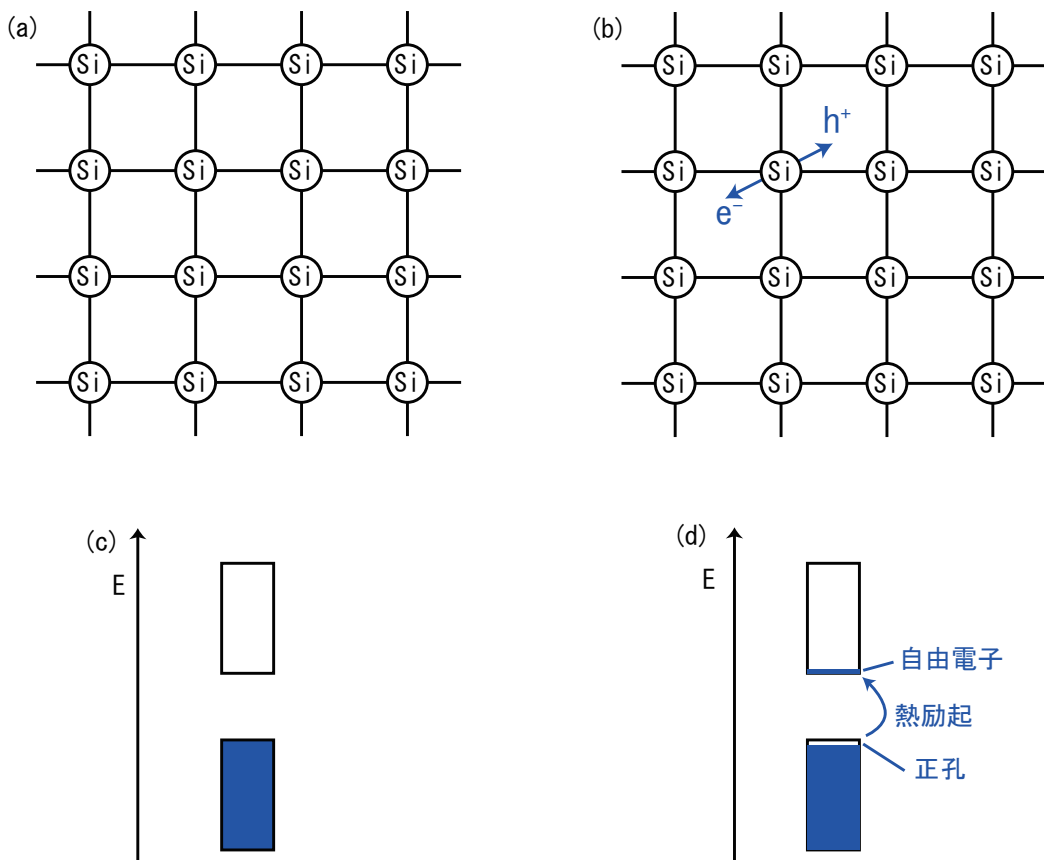


図5 (fig20131219c) 真性半導体の結晶構造、バンド構造、キャリアの模式図。全て IV 族元素である Si からなる完全結晶としている。(a) 絶対零度および、(b) 有限温度の実空間における構造の模式図。(c) 絶対零度および、(d) 有限温度のバンド構造の模式図。

n 型半導体 完全結晶の中に、より価数の大きな元素を添加するとその添加元素が _____ を放出する。周囲に対して電子を提供するので _____

と言う。(Fig. 6) *⁶ 大まかに言えば、添加元素の量を増やすほど自由電子が増えて電子伝導性が上がる。これが半導体の電気伝導度が 構造 _____ である主な理由だ。*⁷ このように作られた半導体は自由電子による電気伝導性を持つ。これは n 型半導体と呼ばれる。この n は _____ の意味であり、電気のキャリアが負に帯電した粒子である自由電子であることに拠る。

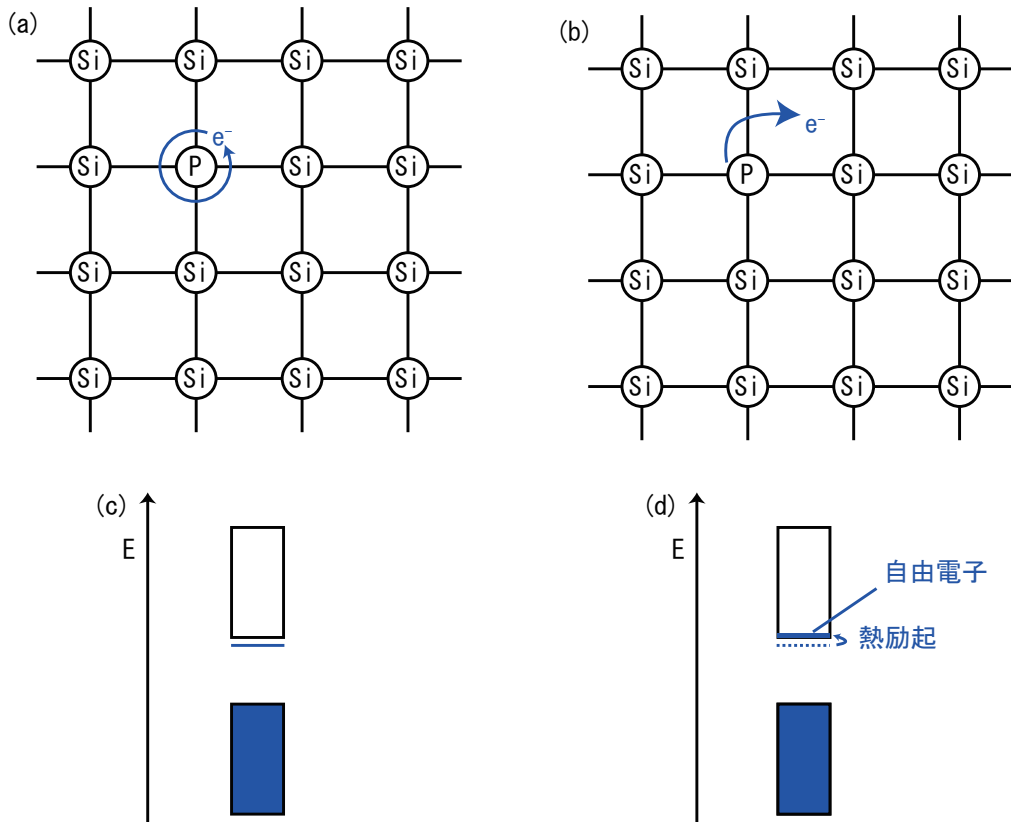


図 6 (fig20131219d) n 型半導体の結晶構造、バンド構造、キャリアの模式図。IV 族の Si を V 族の P など置換すると P が持つ 5 つの電子のうち 4 つが結合に使われ、余った 1 つが自由電子となる。(a) 絶対零度および、(b) 有限温度の実空間における構造の模式図。(c) 絶対零度および、(d) 有限温度のバンド構造の模式図。

p 型半導体 完全結晶の中に、より価数の小さな元素を添加するとその添加元素によって電子が不足する。これによって _____ を生じる。(Fig. 7) この添加元素は電子を受け入れるので _____ と呼ばれる。大まかに言えば、添加元素の量を増やすほど正孔が増

*⁶ 医学において臓器提供者のことを示すのと同じ英単語。

*⁷ 正確にはドナー準位くらいまで理解しておかないと恥をかくので注意。大まかに言えば、不純物元素を入れたところが点欠陥となることで新しいエネルギー準位 (ドナー準位) が出来、そこに電子が入る。

えて電子伝導性が上がる。n 型半導体と同様、半導体の電気伝導度が構造 _____ である理由である。このように作られた半導体は正孔による電気伝導性を持つ。これは p 型半導体と呼ばれる。この p は _____ の意味であり、電気キャリアが正に帯電した粒子である正孔であることに拠る。

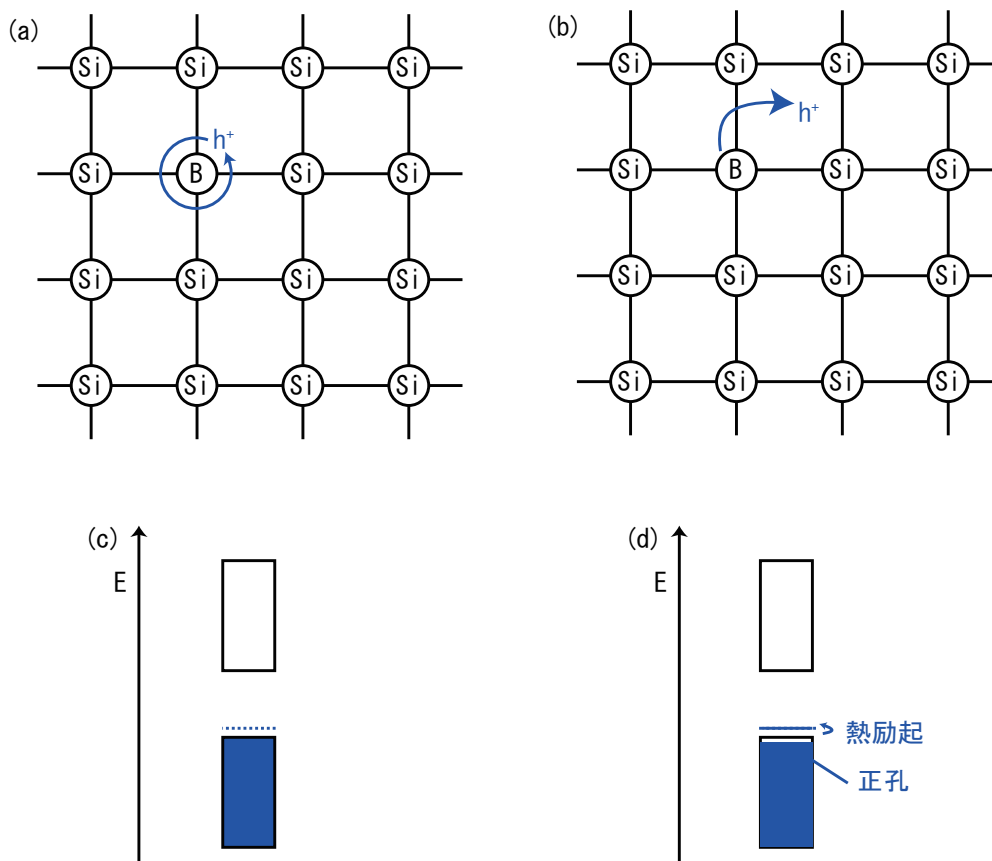


図 7 (fig20131219e) p 型半導体の結晶構造、バンド構造、キャリアの模式図。IV 族の Si を III 族の B など置換すると B が持つ 3 つの電子全てが結合に使われ、さらに他の Si が持っている電子を 1 つ使って 4 つで結合しようとする。この電子の不足が正孔として機能する。(a) 絶対零度および、(b) 有限温度の実空間における構造の模式図。(c) 絶対零度および、(d) 有限温度のバンド構造の模式図。

Q. Table 1 を埋めよ。単語はキャプションに挙げているものから選択せよ。

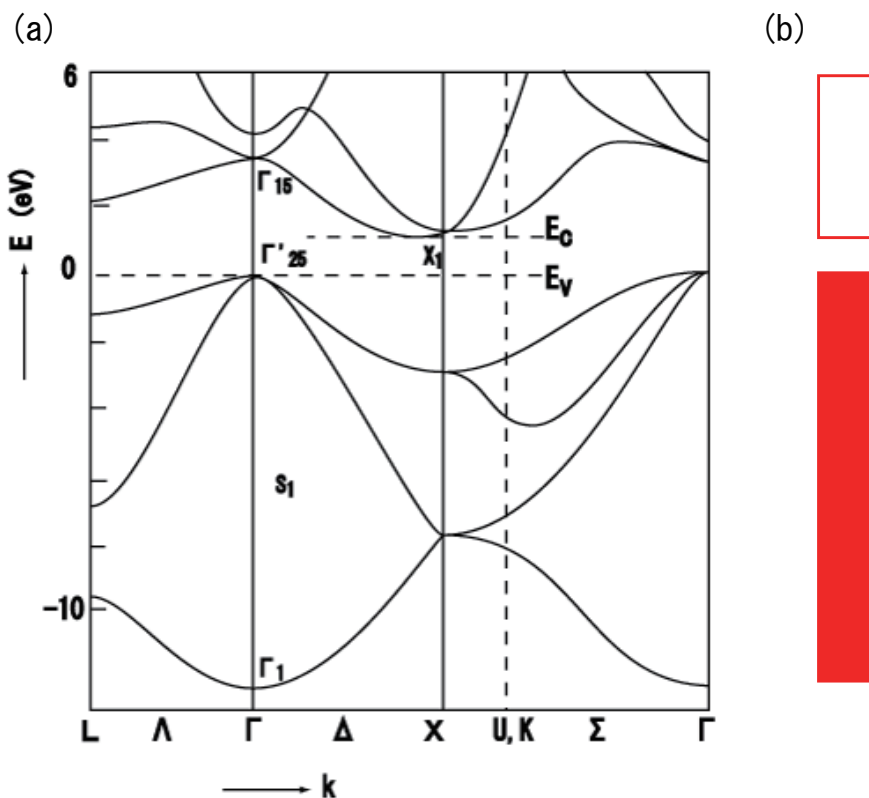
3.5 運動量も含めたバンド構造

これまで描いてきたバンド図はエネルギー準位だけを表したものだ。電子はエネルギーと同時に運動量を持つので、本来は運動量とエネルギーを同時に表現すべきである。Si についてそれをした模

表 1 (table20111117a) III 族, V 族, アクセプタ, ドナー, 自由電子, 正孔

	キャリア	添加物の分類	Si に対する添加元素の族の例
p 型			
n 型			

式図が Fig. 8 である。Fig. 8 (a) の縦軸はこれまでと同様エネルギーであるが、横軸に k 軸が追加されている。この k は大雑把には運動量を表すものだ。^{*8} Fig. 8 (a) の横軸の情報を省略して縦軸のみに投影すると、見慣れた Fig. 8 (b) の形になる。



<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:Si-band-schematics.PNG>

図 8 (fig20121113f) Si のバンド構造の模式図。(a) k -E 図 (Wikipedia より引用)、(b) エネルギー図と占有・非占有バンド。

電子は Fig. 8 (a) で表された曲線上の点でしか状態を取り得ない。 Γ 点が運動量 0 の状態を表しているが、この運動量を持つときエネルギーは約 -12, 0, 3, 4 といった数点しか取り得ない。横方向

^{*8} 正確には逆空間 (k 空間) における格子点。3 次元空間のベクトルを横軸という 1 次元として投影している。

に伸びる 1 本の曲線に何個の電子が収容されるかは、対象の結晶に含まれる原子数に依る。大雑把な理解としては、 N_A 個の原子からなる結晶では $2N_A$ 個の電子を収容できると思っておいたら良い。^{*9} このようにして実在の Si 結晶では電子がバンドを占有している。

Si ダイオードの電子・正孔の対消滅によるエネルギー放出 さて、Si の価電子帯上端と伝導帯下端に注目しよう。価電子帯上端は Γ 点でエネルギーは 0 eV, 伝導帯下端は X 点でエネルギーは 1.2 eV である。すなわち Si で作られたダイオードに順方向に電流を流すと p-n 接合界面での対消滅により、電子と正孔 1 組あたりで 1.2 eV のエネルギーを放出することが分かる。このエネルギーが光として放出されれば目出度く発光ダイオードとなるわけだが、はたしてそうなるだろうか。

間接遷移 価電子帯上端と伝導帯下端は、横軸上の位置すなわち運動量に違いがある。このようなバンド構造を間接遷移型と呼ぶ。

さて、自然界を司る重要な法則にエネルギー保存則がある。§1 で述べたように電子・正孔の結合・消滅にともなって系全体でエネルギーが保存されなければならない、電子が失ったエネルギーは系に放出される。もう一つ、重要な法則に _____ がある。電子・正孔の結合・消滅の前後で系全体の運動量は保存されなければならない。今ここで X 点の電子が Γ 点の正孔と結合・消滅するには電子が持つ X 分の運動量をどこかに与えなければならない。_____ の持つ運動量は小さくその運動量を補償できるものではないため、エネルギーと運動量の両方をやりとりする場合光子はその役目に不足である。このような場合、原子の _____ としてエネルギーと運動量をやりとりする。格子振動が放出されるということは物体の温度が上がる、すなわち _____ として放出されるということである。

直接遷移 もしバンド構造において、Fig. 9 (b) に模式的に表したように、価電子帯上端と伝導帯下端の運動量が同じ位置にあったらどうだろうか？電子が正孔と結合・消滅する際に運動量のやりとりをしなくても済む。すなわち _____ の放出のみでエネルギー保存則・運動量保存則の両方を満たすことができる。このようなバンド構造を直接遷移型と呼ぶ。エネルギーを光として取り出す LED には直接遷移型半導体が適する。

4 発光ダイオードに必要な特性

4.1 Si は発光しない

前回、Si が半導体材料として極めて優秀な特性を持つと述べたが、Si は _____ 遷移型のバンド構造を持っている。これが Si を発光素子として使用できない理由である。どんな風に使っても、対消滅のエネルギーが熱として放出される部分が大部分となるのである。LED には

^{*9} より正確には、その軸方向に何個の原子が配列しているか、に依存する。 10^8 個並んでいれば横軸は 10^8 点のグリッドになり、その点ごとに電子を 2 個ずつ収容する。

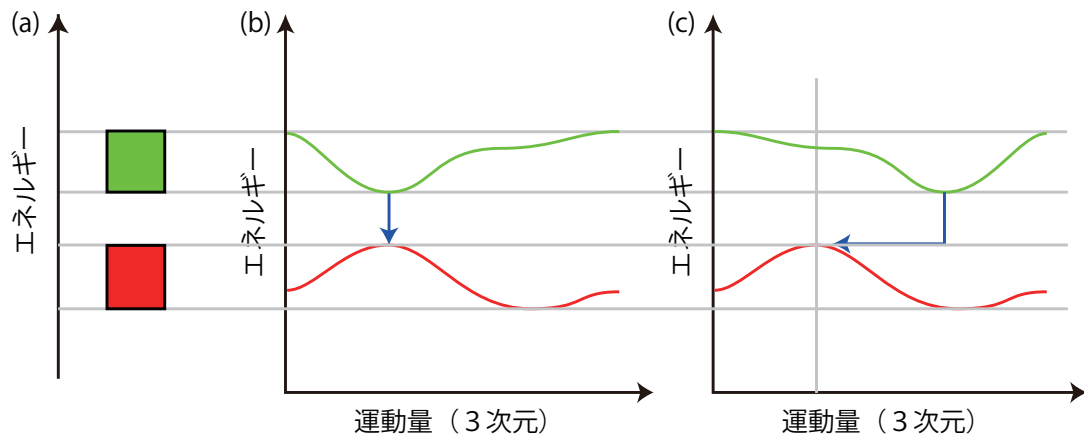


図9 (fig20111117b) バンド図の模式図。(a) 今迄の授業で出てきた、エネルギーのみを描いた簡易的なバンド図。(b) 直接遷移型半導体のバンド図で、横軸に運動量を加えて描いたもの。運動量は3次元的なベクトルだが、模式的に1次元として描いてある。(c) 間接遷移型半導体のバンド図を(b)と同じ作法で描いたもの。

遷移型半導体が適しているため、このような材料を探すことが第一である。

4.2 光の三原色

人間の目は赤 (Red)、緑 (Green)、青 (Blue) の3色を認識する。これらは光の三原色と呼ばれ、ひっくるめて _____ という用語が産業的にもよく用いられる。^{*10} 三原色以外の中間色はこれらの光の混ぜ合わせで表現できる。これがテレビなどに使用されるディスプレイの基本原理である。人間が認識する広い色空間をフルに表現するには三原色の光源を揃えることが必要である。赤、緑のLEDは古くから開発されていたが、青色LEDはなかなか開発に成功しなかった。自分がその頃の開発者だったならば、どのように青色LEDの開発を進めるべきだろうか？

LEDの発する光の色(波長)は _____ で決定される。人間が感じる光の色の中心波長をTable 2に示す。任意の色を発色するLEDを作るには、目的の波長に相当するエネルギーのバンドギャップを持つ半導体を用いれば良い。(cf. §5.1の小レポート)

4.3 青色LED

真性半導体のバンドギャップは理論計算からの見積りや実験による測定が可能。2.8 eV程度のバンドギャップを持つ材料のうち、代表的なものをTable 3に示す。GaNは2.8 eVよりかなり広いバンドギャップを持つが、Inなどの添加元素によってバンドギャップが変化することを利用して適

*10 絵の具の三原色「赤、青、黄」は厳密には色料の三原色と言われ、光の三原色と補色の関係にある。

表 2 (table20111117b)

色	波長 [nm]	エネルギー [eV]
赤	630	
緑	530	
青	440	

切なバンドギャップの半導体を形成することができる。

表 3 (table20121114a)

結晶	バンドギャップ [eV]
ZnSe	2.7
SiC	2.86
GaN	3.4

4.4 バンドギャップ以外に解決すべき課題

- 結晶化: 素子を作れる程度のサイズが必要。GaN は結晶化が難しいとされていた。
- p 型, n 型の両方の素子の形成: ドーピングしても安定せず、別の相を作る場合もある。GaN で p 型をどう作るか、というのも課題の一つであった。
- 高輝度化: 十分な光が出なければ、たとえば人間が認識できないような弱々しい光ならばほとんど意味がない。
- 安定性, 寿命: 1 時間で発光しなくなるような素子は使い物にならない。
- 歩留まり: 100 個に 1 個しか光らないような製造プロセスだとその分価格が釣り上がる。

実験室レベルでは、極低温、パルス運転、視認レベル以下の発光、寿命 数十分、というレベルの成功例が報告されていた。当時有望とされていたのが ZnSe。しかし結局 GaN で実用化される。どの材料を選ぶかは最終的には神のみぞ知る運任せとなる部分があるのは否定できない。しかしそれでも一番勝目の高いものを選択する努力をすべきである。

4.5 現在、LED に残されている課題

- 高出力を得にくい。
- 大電力を投じると発熱。発熱すると材料が劣化し、寿命が縮む。

- Ga を産出する地域が限定されている (中国など)。
- まだ理解されていない現象の解明: e.g., $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 発光ダイオードは、基盤のサファイアとその上に成長する GaN 層などの格子定数が大きく異なるのに輝度が高い。 新たな理論とその現象を利用した新デバイスの可能性。

5 まとめ

5.1 小レポート

Table 2 の波長に対応するエネルギーを求める導出過程を記述し、エネルギーの欄を埋めよ。物理定数の値は以下を参考にすると良い。

- プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} [\text{Js}] = 4.14 \times 10^{-15} [\text{eV} \cdot \text{s}]$
- 光速 $c = 3.00 \times 10^8 [\text{m/s}]$

ヒント:

$$c = \lambda\nu \quad (1)$$

$$E = h\nu \quad (2)$$