

身近な発光現象の物理と その応用

物理学科准教授
上岡 隼人

2016/6/18

講義の目的

- 身近な発光の起源について理解する
- なぜ発光するか？ や 選択則 を知る



2016/6/18

2

目次

1. はじめに いろいろな発光 / 光の基本
2. **熱いもの**からの光 黒体輻射
3. **発光の原理** エネルギー準位
4. **半導体の光** バンド構造 / 選択則
5. **蛍光体**の光 発光波長の制御
6. まとめ

2016/6/18

3

はじめに



2016/6/18

4

発光現象の分類

発光の例	励起源	名称
1.	高温物体と光の熱平衡	熱輻射
2.	電流 (電子, 正孔)	エレクトロルミネッセンス (EL)
3.	光や電子線	フォトルミネッセンス (PL) カソードルミネッセンス (CL)
4.	化学反応	化学発光 生物発光

2016/6/18

5

光(電磁波)の表現方法

マクスウェル方程式

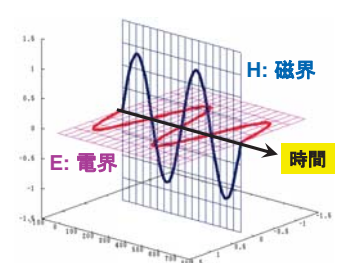
$$\begin{aligned} \nabla \cdot D &= \rho_t & \nabla \cdot B &= 0 \\ \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t} & \nabla \times H &= \frac{\partial D}{\partial t} + J \end{aligned}$$

波動方程式

$$\nabla^2 E - \epsilon\mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$

$$\nabla^2 B - \epsilon\mu \frac{\partial^2 B}{\partial t^2} = 0$$

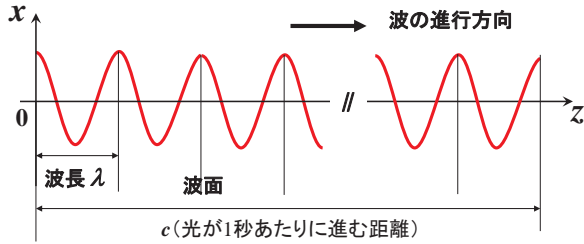
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{波の進行の速さ} \quad v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \\ \text{真空中の光速} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = 299792458 [m/s] \\ \text{媒質中の屈折率} \quad \eta = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} = c\sqrt{\epsilon\mu} = \frac{c}{v} \end{array} \right.$$



2016/6/18

6

光のエネルギー、振動数、波長の関係



$$\varepsilon = h\nu = \frac{c}{\lambda}$$

ε : エネルギー [J]
 h : プランク定数 [J s]
 ν : 振動数 [1/s]
 λ : 波長 [m]

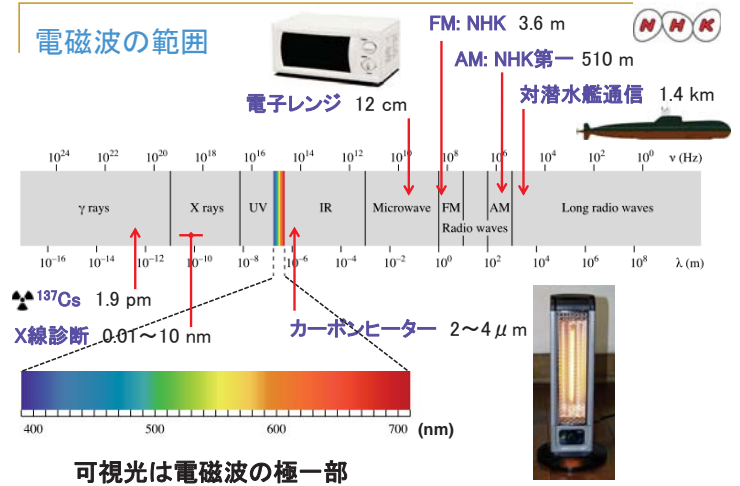
エネルギー(振動数)と波長は反比例

2016/6/18

$\omega = 2\pi\nu$: 角振動数 [1/s]

7

電磁波の範囲



2016/6/18

8

目次(2)

- はじめに いろいろな発光 / 光の基本
- 熱いものからの光 黒体放射**
- 発光の原理 エネルギー準位
- 半導体の光 バンド構造 / 選択則
- 蛍光体の光 発光波長の制御
- まとめ

2016/6/18

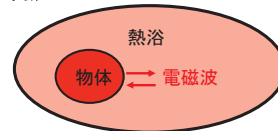
9

黒体放射

発光の最大強度の波長と温度の関係

$$\lambda = \frac{2896}{(T + 273)} \quad T [^{\circ}\text{C}]$$

(ウィーンの様式) λ [nm]



高温物体と光の熱平衡

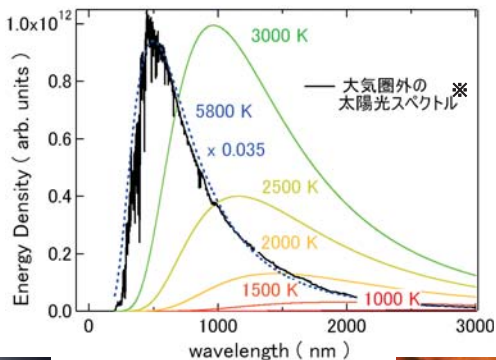
- 電磁場のエネルギーは離散的
 $E = nh\nu$ 量子力学
- エネルギー E を持つ確率
 $\propto \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$ ボルツマン因子 熱統計力学

$$W_{th}(\nu)d\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\right) \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

プランクの放射公式

[1] http://www.slag.nssmc.com/kashima_office.html
 [2] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BurningBinchotan.jpg>

太陽光



正午: 6500 K (450 nm) 大気の散乱、吸収で色が変化 朝夕: ~2000 K (1400 nm)

※ National Renewable Energy Laboratory
<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>



熱放射する物体と色温度



シリウス
11000 K (260 nm)



ペテルギウス^[2]
3500 K (770 nm)



白熱電球
約 3000 K (880 nm)



2016/6/18

[1] <http://www.nao.ac.jp/gallery/chart-list.html>
 [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Betelgeuse#/media/File:Orion_Head_to_Toe.jpg

12

目次(3)

- 1. はじめに いろいろな発光 / 光の基本
- 2. 熱いものからの光 黒体輻射
- 3. 発光の原理 エネルギー準位
- 4. 半導体の光 バンド構造 / 選択則
- 5. 蛍光体の光 発光波長の制御
- 6. まとめ

光の吸収と放出(発光)



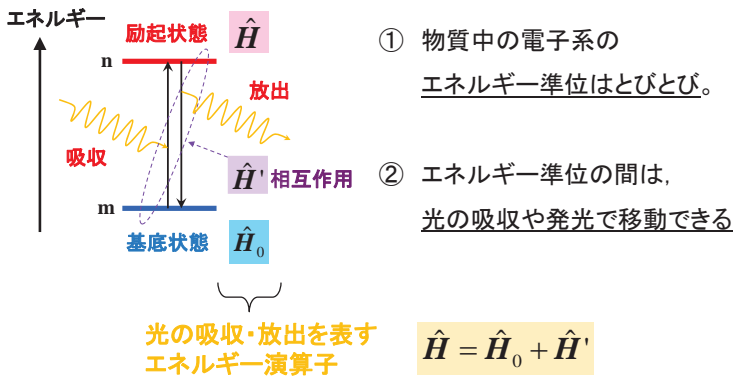
光の吸収



光の放出(発光)



光の吸収と放出(発光)の原理



発光・吸収の物理的な取扱い(1)

- 電子の状態 $\Psi_m(\mathbf{R}, t) = \exp(-iW_m t/\hbar)|m\rangle$ **波動関数**
- 基底状態 $\hat{H} = \hat{H}_0$ 励起状態 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$
 $\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_n b_n(t)\Psi_n(\mathbf{R}, t)$
 $|b_n|^2$: 系が状態nにある確率
- 励起状態のシュレディンガー方程式
 $i\hbar \partial b_m(t)/\partial t = \sum_n b_n(t) H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t)$
 $\omega_{mn} = (W_m - W_n)/\hbar$ $H'_{mn} = \int \psi_m^* H' \psi_n dv$
- 光の吸収・放出の確率(遷移確率)
 $w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mn}|^2 \delta(\hbar\omega_{mn} \pm \hbar\omega)$

フェルミの黄金率



発光と吸収の物理的な取扱い(2)

$$|H'_{mn}|^2 = \left| \int \psi_m^* H' \psi_n dv \right|^2$$

$$H' = \underbrace{-M \cdot E(0, t)}_{\text{電気双極子}} - \underbrace{m \cdot B(0, t)}_{\text{磁気双極子}} - \underbrace{\frac{1}{2}(Q\nabla) \cdot E(0, t)}_{\text{電気四極子}} + \dots$$

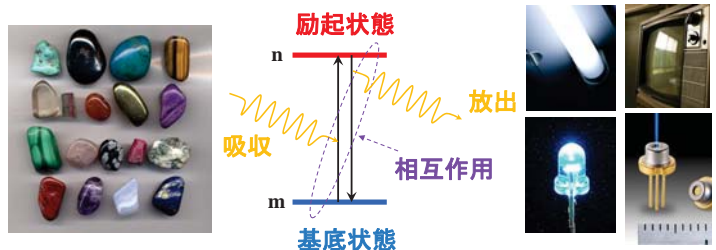
$$M = -\sum_j e r_j$$

⇒ 遷移確率は、**積分値** $\left| \int \psi_m^* e r \psi_n dv \right|^2$ で決まる

- 1. 電気双極子 $e r$ → 物質の**対称性**を反映
 - 2. 波動関数 ψ_m, ψ_n → 電子系の**対称性**を反映
- 積分値を決める



発光・吸収の基本



- 1. 発光・吸収は、エネルギー準位間の**電子遷移**で起こる。
- 2. **電子遷移の確率**は、物質と電子系の**対称性**による。

目次(4)

1. はじめに

2. 熱いものか

3. 発光の原理

4. 半導体の光

5. 蛍光体の光

6. まとめ



エネルギー状態の変化

バンド構造 / 選択則

発光波長の制御

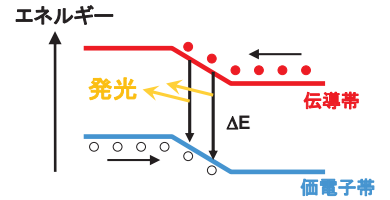
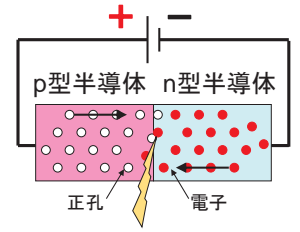
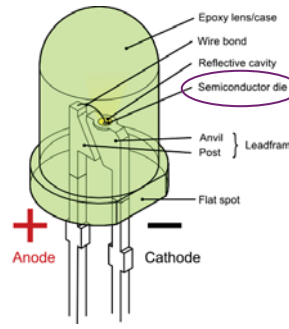


2016/6/18

19

半導体の光

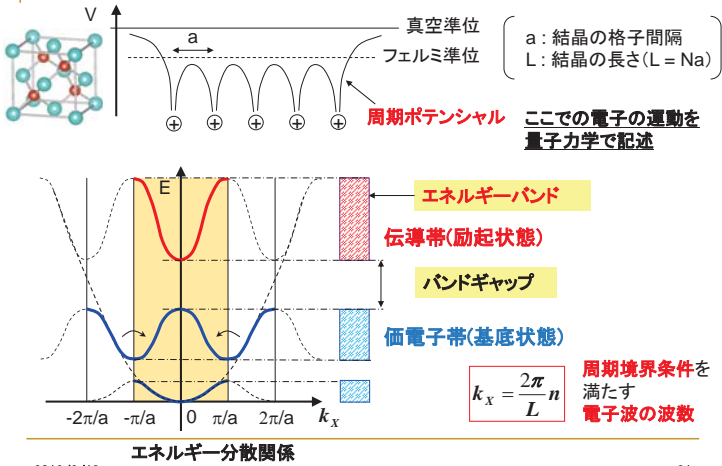
発光ダイオード(LED)



2016/6/18

20

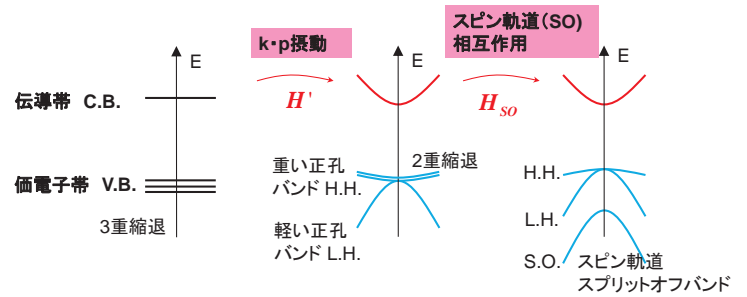
半導体のエネルギーバンド構造



2016/6/18

21

エネルギーバンドの形 (相互作用を取り入れた計算)

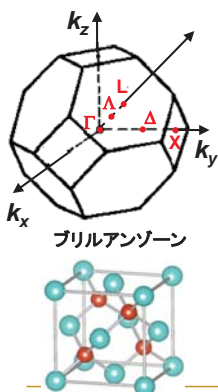


2016/6/18

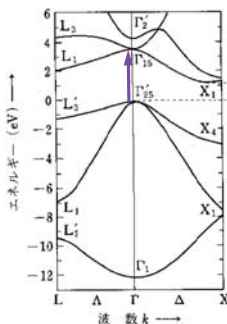
22

Si と GaAs のエネルギーバンド構造

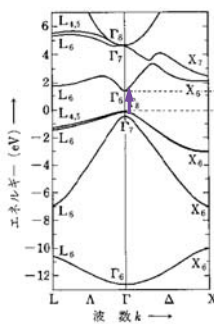
逆格子空間表示



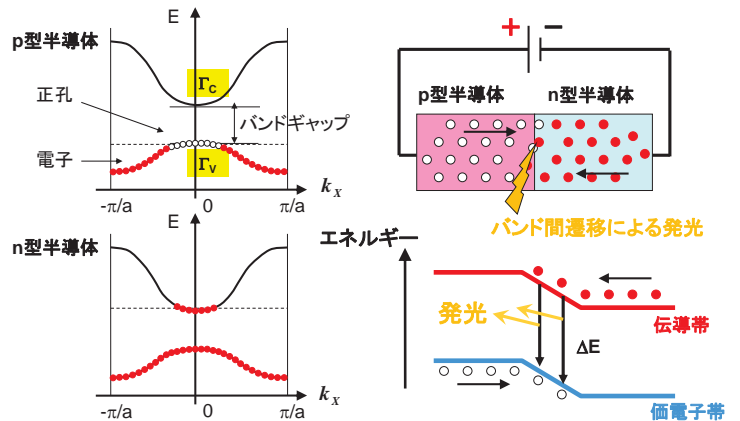
シリコン (Si)



ガリウム砒素 GaAs



発光ダイオードからの発光の模式図



2016/6/18

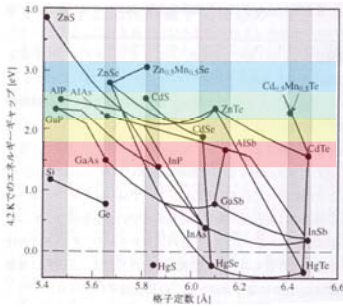
23

2016/6/18

24

バンドギャップ制御による発光波長の変化

	λ (nm)	ΔE (eV)	半導体の種類
赤外	> 800	< 1.6	GaAs, InP, GaSb
赤	600 ~ 800	1.6 ~ 2.1	AlGaInP, AlGaAs, GaAsP, GaP
緑	500 ~ 600	2.1 ~ 2.5	GaP, AlGaInP, AlGaP
青	400 ~ 500	2.5 ~ 3.1	ZnSe, InGaN / GaN



「結晶選択」 + 「混晶化」
→ バンドギャップの制御

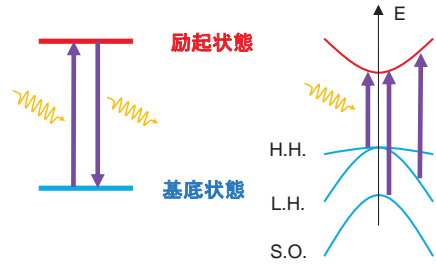
発光波長の選択が可能



光吸収・放出の選択則

これらエネルギー準位の間で電子は移動(遷移)できるか?

遷移できるとは限らない!

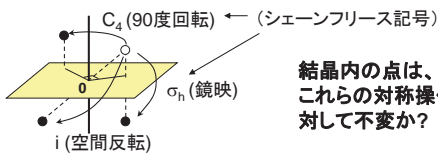
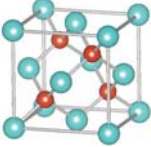


「群論」で判断できる → 電子遷移の選択則

群論

結晶内の1点を固定し、その周りで特定の回転、鏡映などの対称操作を施す。

結晶(例: GaAs)



これらの対称操作の集まりは「群」を作る(対称操作群)。

結晶内の点を対称操作で移動: $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$

例: C_4 (x軸まわり90度回転)

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

対称操作(C_4)を表す変換行列

変換行列の集まり
→ 対称操作群の表現

対称操作の既約表現

対称操作群の表現

$$\begin{pmatrix} a & b & * \\ c & d & * \\ * & * & * \end{pmatrix}$$

この表現は、等価でない独立な既約表現に還元できる。

$$\begin{pmatrix} a & b & * \\ c & d & * \\ * & * & * \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} L & & 0 \\ & M & \\ 0 & & N \end{pmatrix}$$

各既約表現の対角和=指標

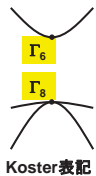
既約表現が変換対象とする座標成分(x, y, z, xy, ...)は基底関数で表せる

結晶の形 → 既約表現 ↔ 基底関数 ↔ 電子系のエネルギー状態

電子遷移の選択則は既約表現の種類で判断できる

GaAs, Si結晶における電子遷移の可否

GaAs結晶

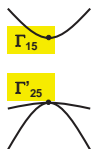


Koster表記

電気双極子ベクトル Γ_d は Γ_5
 $\Gamma_v \times \Gamma_d = \Gamma_8 \times \Gamma_5 = \Gamma_6 + \Gamma_7$

Γ_8 から Γ_6 への電子遷移は 許容

Si結晶



BSW表記

電気双極子ベクトル Γ_d は Γ_{15}

$\Gamma_v \times \Gamma_d = \Gamma'_{25} \times \Gamma_{15} = \Gamma'_2 + \Gamma'_{12} + \Gamma_{25} + \Gamma_{15}$

Γ'_{25} から Γ_{15} への電子遷移は 許容

3. と 4. のまとめ

1. 発光の基本と原理

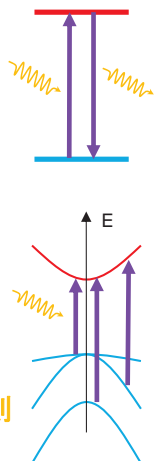
⇒ 電子遷移とその確率

2. 半導体のエネルギー準位

⇒ エネルギーバンド構造

3. 結晶構造とエネルギー状態の対応

⇒ 対称性(群論)と電子遷移の選択則



目次(5)

1. はじめに いろいろな発光 / 光の基本

2. 熱いものが発光する

3. 発光の原理

4. 半導体の発光 発光材料の選択

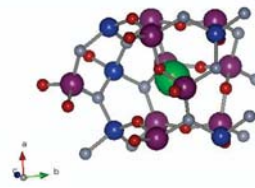
5. **蛍光体の光** 発光波長の制御

6. まとめ

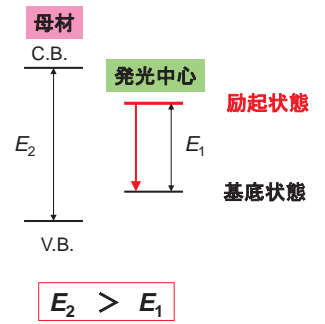


原子(イオン)からの発光

母材中に発光イオンを入れる

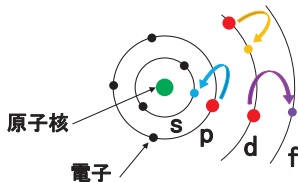


例: $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ で置換)



$$E_2 > E_1$$

各種発光の電子軌道による分類



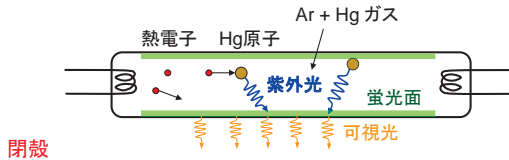
1. **ns²型** 最外殻に s² 電子を持つ閉殻構造のイオン
2. **d-d遷移型** 最外殻に d 電子を持つ不完全殻のイオン
3. **f-d遷移型** f 電子の励起で最外殻に d 電子を生じるイオン

種々の発光イオンとその分類

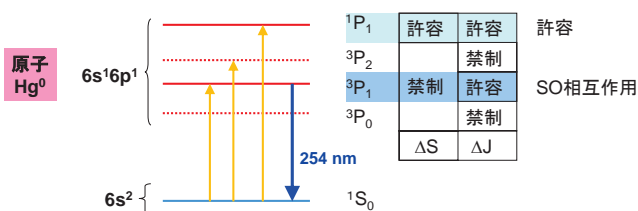
原子(イオン)	電子遷移	母材	応用例	
ns ² 型 (s-p)	Tl ⁺	6s ² - 6s6p	CsI	緑(シンチレータ) 蛍光灯 青
	Hg ⁰	同上	金属蒸気	
	Sb ³⁺	3s ² - 3s3p	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl)	
d-d	Mn ²⁺	3d ⁵ - 3d ⁵	ZnS	緑(EL素子) 赤(ルビー)
	Cr ³⁺	3d ³ - 3d ³	Al ₂ O ₃	
f-d	Eu ²⁺	4f ⁷ - 4f ⁶ 5d ¹	(Ce,Tb)MgAl ₁₁ O ₉	青~赤
	Ce ³⁺	4f ¹ - 4f ⁰ 5d ¹	Ba ₂ MgAl ₁₀ O ₇ Sr ₂ SiO ₄ Y ₃ Al ₅ O ₁₂	

1. ns²型発光中心からの発光

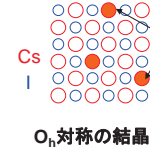
蛍光灯



Tl⁺型中心(1s² ... 5d¹⁰6s²) Au⁻, Hg⁰, Tl⁺, Pb²⁺, ...



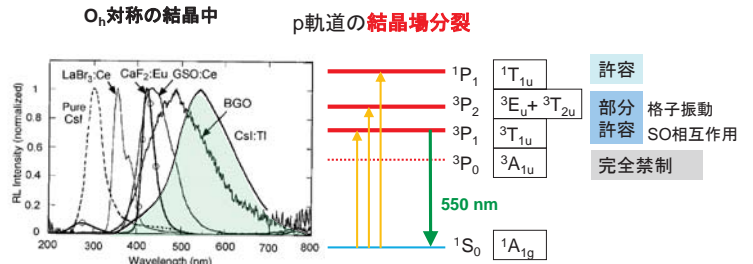
固体中のns²型発光中心 放射線検出素子



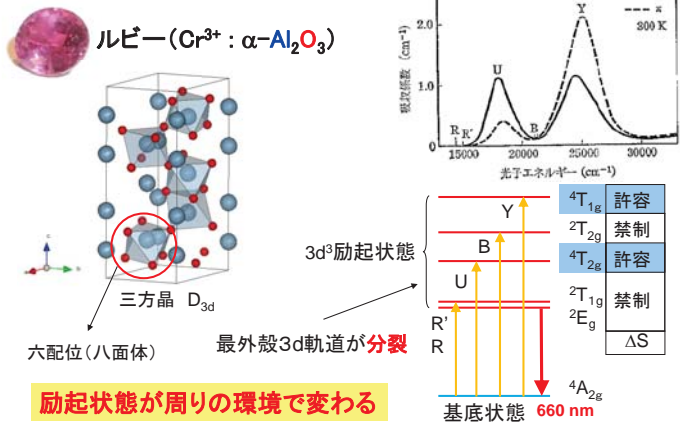
CsI結晶中 Tl⁺イオン



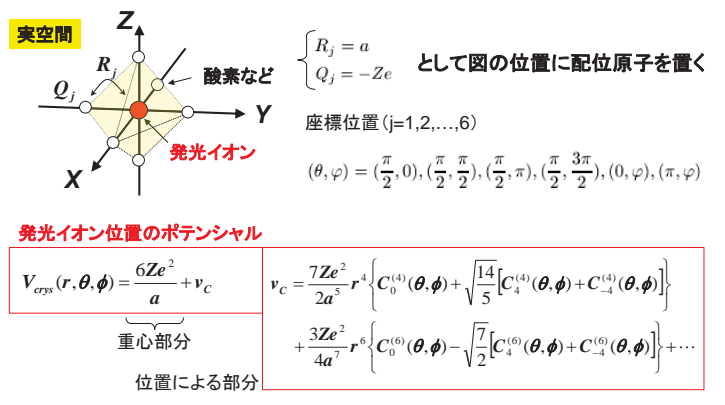
CaI(Tl) 固体シンチレータ (秋月電子通商)



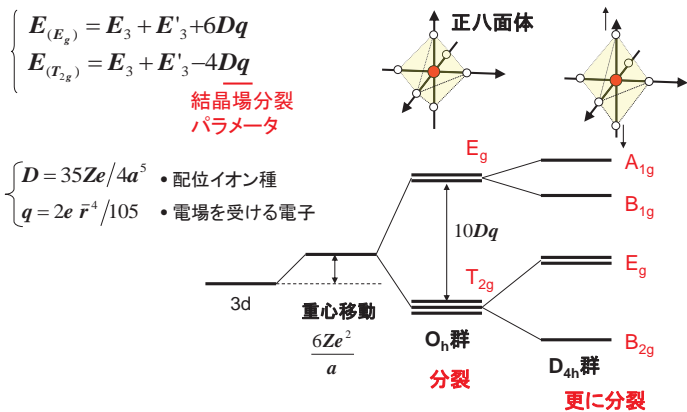
2. d-d遷移：ルビーの吸収(発光)



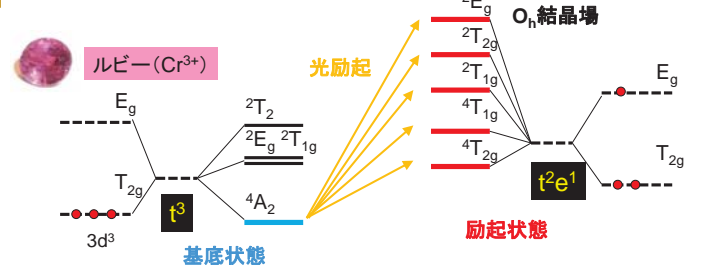
結晶場分裂の計算 3d¹電子のエネルギー(立方対称場)



結晶場による 3d¹ 電子のエネルギー分裂



3d³ 電子のエネルギー分裂



励起状態のエネルギー準位は「配位原子の種類や配置」に応じて、幾つかに分裂する → 結晶場分裂

結晶場分裂の応用

発光波長の制御の実例



身近な応用例

各種の照明用LED製品^[1]



昼光色

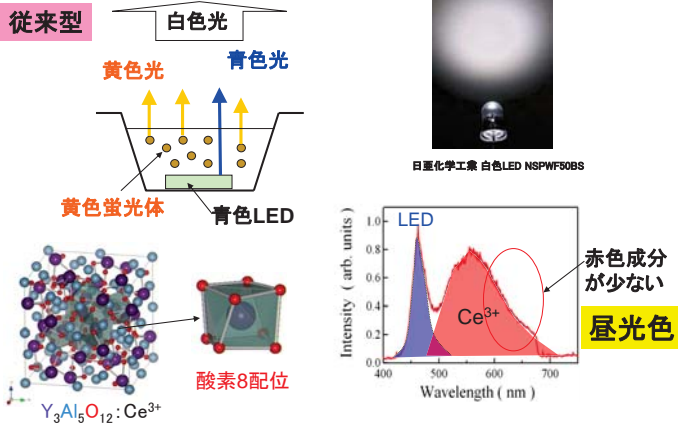
昼白色

電球色

同じ白色だが色合いは異なる

白色LEDの構造

従来型

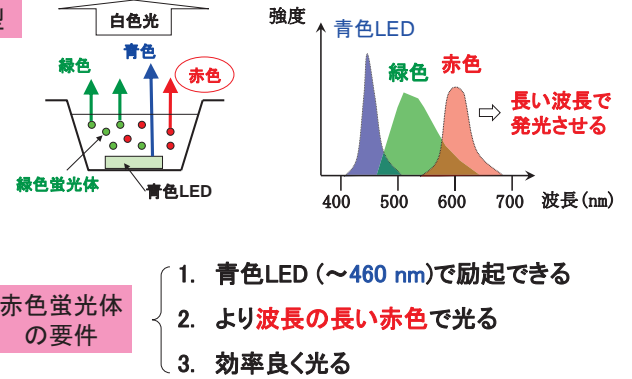


2016/6/18

43

昼白色や電球色などの白色を出す方法は？

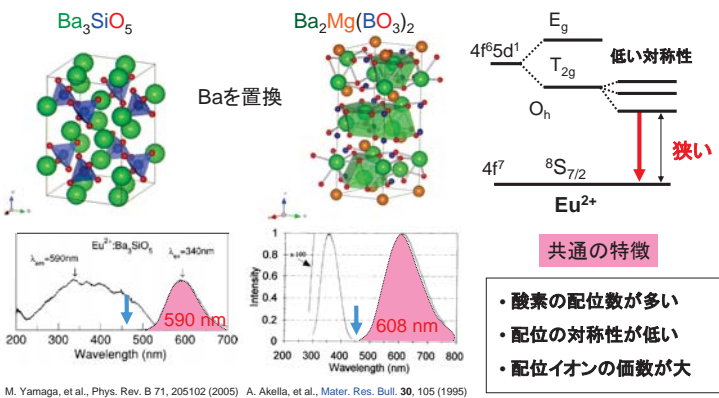
新型



2016/6/18

44

赤色蛍光体(Eu²⁺)の例



M. Yamaga, et al., Phys. Rev. B 71, 205102 (2005) A. Akella, et al., Mater. Res. Bull. 30, 105 (1995)

赤色蛍光体の選び方(1)

イオンの選択

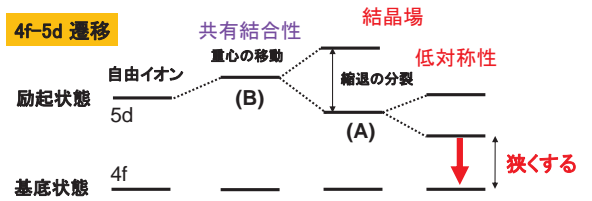
- Yb²⁺ (4f¹³5d¹ → 4f¹⁴)
- Ce³⁺ (4f⁰5d¹ → 4f¹) + 母材結晶の選択
- Eu²⁺ (4f⁶5d¹ → 4f⁷)

励起準位の調整

A) 分裂幅を広げる → 強い配位子場、低い対称性の選択

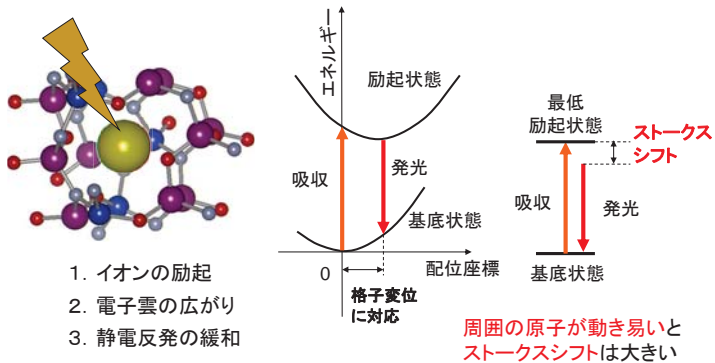
B) 重心位置を下げる → 配位子との共有結合性を強くする

4f-5d 遷移



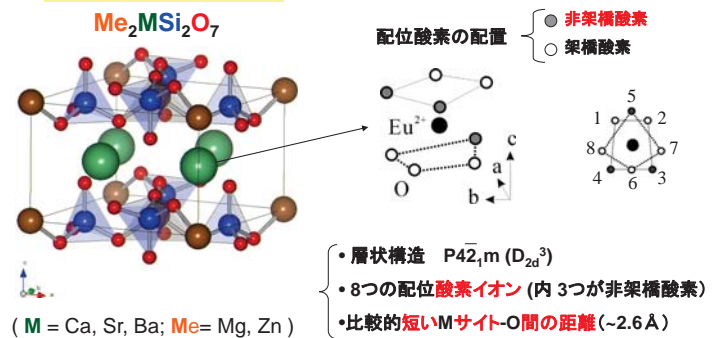
赤色蛍光体の選び方(2) ストークスシフト

C) 格子変形の余地を大きくする → 発光イオンの占有空間の調整



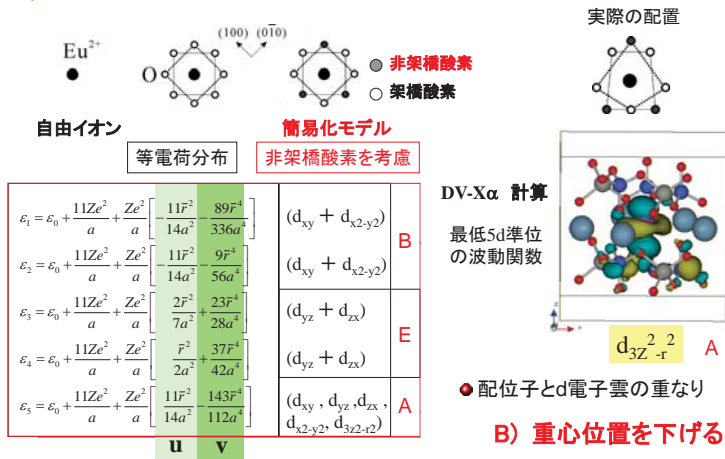
赤色蛍光体(Eu²⁺)を選ぶ過程の一例

層状シリケート: Melilites

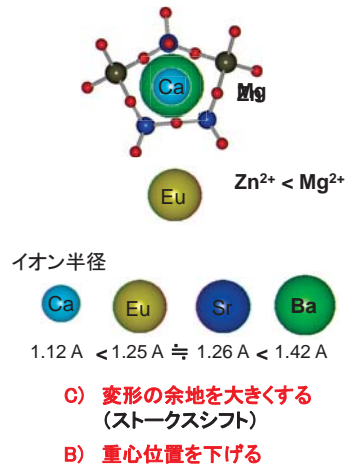
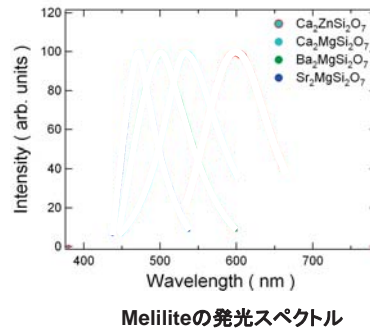


A) 分裂幅を広げる

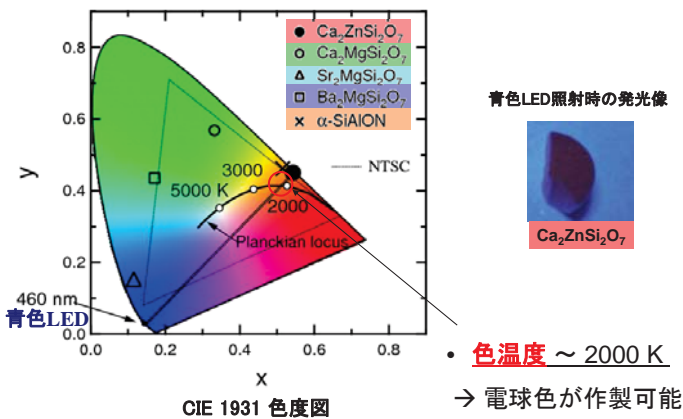
配位子場によるMeliliteの5d軌道分裂(計算)



イオン置換による発光スペクトルの調整



CIE色度図表



蛍光体からの発光 まとめ



全体のまとめ

1. 身近な発光の起源について理解する

- 発光源
- 孤立原子(イオン)のエネルギー準位
 - 半導体のエネルギーバンド
 - 結晶中の発光イオン : 結晶場の影響

2. 選択則(なぜ発光するか?)

- 電子軌道
 - エネルギーバンド
 - 結晶場
- これらの対称性の関係が決まる

参考文献

- 光遷移(発光、吸収)
 - 「発光の物理」 小林洋志 (朝倉書店)
 - 「光物性物理学」 榎田孝司 (朝倉書店)
 - 「半導体の基礎」 P.Y.ユー 他 (シュプリンガーフェアラーク)
- 群論と量子力学
 - 「物質の対称性と群論」 今野豊彦 (共立出版)
 - 「応用群論」 犬井、田辺、小野田 (裳華房)
- 結晶場の理論と応用
 - 「配位子場理論とその応用」 上村、菅野、田辺 (裳華房)
 - 「新しい配位子場の科学」 田辺行人 監修 (講談社)