

發光二極體發展歷史與半導體概念



- 1.1 發光二極體發展歷史
- 1.2 半導體概念
- 1.3 直接和非直接能隙半導體
- 1.4 pn 接面理論
- 1.5 pn 接面能帶圖

習題

參考文獻

LED 為 Light emitting diode 的縮寫，中文名為「發光二極體」，是一種以半導體為發光材料的發光元件。其原理是因半導體中的載子（電子—電洞對）產生復合而放出光子，所以沒有燈絲發光有發熱、易燒等缺點，其發光波長取決於材料的能隙，可涵蓋紫外到紅外的波長範圍。LED 的照明產品就是利用 LED 作為光源而製造出來的照明器具。LED 被稱為第四代照明光源或綠色光源，因為其具有節能省電、環保、壽命長、體積小、響應快、抗震動性好等優點，可以廣泛應用於各種指示、顯示、情境裝飾、背光源、普通照明、城市夜景汽車頭燈等，尤其在節能省電的問題上，LED 是目前取代燈泡的最佳首選。圖 1.1 為不同材料之封裝好的 LED 照片。



圖 1.1 不同材料和與其相對應的波長之封裝好的LED照片

資料來源：<https://.../f/How%20Do%20LED%20Lights%20Work.ppt>

1.1 發光二極體發展歷史

LED 的歷史起源於 1907 年，當時對於材料的掌握，發光的機制都尚未明確，H. J. Round 發現 SiC 的微晶結構具有發光的能力，隨即公開發表在《電子世界》期刊，這是第一顆發光的 LED，Round 在文中指出第一顆 LED 是一種蕭基特二極體，並非 PN 接面二極體。1936 年，Destriau 公開發表 ZnS 為 II-VI 半導體材料的 LED，此後 SiC 及 II-VI 族半導體已是廣為人知的發光材料。1952-1953 期間，Heinrich Welker 第一次展示出使用 III-V 族半導體做為發光材料，此後 III-V 族半導體材料引起大量的注意，III-V 族半導體材料如 GaAs，相繼被應用在波長 870-980 nm 的紅外光 LED 及被用來做為 Laser 的材料。

1962 年，Holonyak 和 Bevacqua 在應用物理期刊發表了使用 GaAsP 為發光材料的紅光 LED，這是第一顆可見光 LED，使用氣相磊晶法（VPE）在 GaAs 基板上成長出 GaAsP 二極體 PN 接面，其優點為磊晶方法簡易及低成本花費，但是由於 GaAsP 與 GaAs 並非晶格匹配的材料系統，在 GaAsP 與 GaAs 薄膜界面因為晶格不匹配的緣故，造成種種缺陷，導致發光效率不良，估計約為 0.11 m/W。由於先天上的問題，GaAsP/GaAs 系統直到 1969 年，才由 Nuese 發現經由磊晶一定厚度 GaAsP 緩衝層，可以提高其發光效率，此為不匹配材料系統一重要發現，其觀念沿用至今。

1907 年美國 Round 首次研發出 SiC LED（發光二極體），在 10 V 偏壓下發現微弱的黃光、綠光與橘光在陰極出現，其中 SiC 是研磨砂紙上常用的材料。1923 年俄國 Losseve 則將電流注入意外形成的 SiC p-n 接面，並使元件發出藍光。1936 年法國 Destriau 發現了注入電流可以讓 ZnS 粉末發光。1962 年任職於美國 GE 公司 N. Holonyak Jr. 等人製作並發表首顆 GaAsP 紅光 LED，但直到 1970 年 LED 的發光原理才被進一步了解，1971 年夏天美國 RCA 公司 Pankove 等人製作出第一個電激發光 MIS 結構。1990 年初期美國 Hewlett-Packard 公司的 Kuo 與日本 Toshiba 公司的 Sugawara 等人使用

AllnGaP 材料發展高亮度紅光與琥珀色 LED。

Nick Holonyak Jr. 教授是 1954 年在美國伊利諾大學（Urbana Champaign）取得電機工程（EE）博士學位的，年僅 26 歲時就進入美國當時最重要私人研究機構之一的美國貝爾電話實驗室。1957 進入 GE（美國大廠通用電氣公司，General Electric Company, GE，又稱為奇異公司），持續工作到 1963 年，其間發明了第一個發出紅光的半導體雷射，也就是 Laser Diode（LD，雷射二極體），是後來許多光碟裝置、印表機或影印機裝置的關鍵組件。Nick Holonyak Jr. 在發明了 LED 後，在 1963 年離開 GE，回到其母校美國伊利諾大學電機工程系擔任教授，許多它的學生後來都在美國加州的矽谷成立自己的事業，參與了矽谷帶動的科技浪潮。Holonyak 教授的許多貢獻獲得了美國國家科學獎、美國國家技術獎，2004 年還獲得 Lemelson 獎，是美國本土獎金金額最高的發明獎項，可說實至名歸。因為 Holonyak 教授對可見光 LED 和 LD 的貢獻，他被譽稱為可見光 LED 和 LD 之父。圖 1.2 是 Holonyak 教授的照片，圖 1.3 是作者與 Holonyak 教授的合照

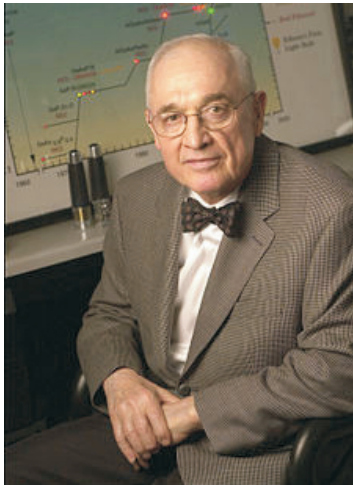


圖 1.2 Nick Holonyak Jr. 教授。
照片來源：magazine.continental.com/200811-idea-makers



圖 1.3 作者與 Nick Holonyak Jr. 教授合影，圖左為交通大學電機學院院長謝漢萍教授。

GaP 材料的發展歷史始於 1960 年代，1963 年 Allen 及 1964 年 Grimmeiss & Scholz 發表了由 GaP 做為 PN 接面的 LED，其後 AT&T Bell 實驗室的 Ralph Logan 等人致力於發展 GaP 材料系統的 LED。GaP 材料的 LED 可以在日光下，發出人眼所能看見的紅光，其發光效率較 GaAsP 系統 LED 為佳，但由於 GaP 為非直接能隙的半導體，所以限制住其輻射效率。此外，如果在半導體中摻入雜質例如 N，或同時摻雜 Zn 和 O，藉由改變其能隙大小，可以放射出紅綠波長區域的光。至 1972 年，將摻雜應用至 GaAsP/GaAs 系統，M. George Craford 成功使用 N 摻雜做出第一顆黃光波段的 GaAsP/GaAs LED，除了能有效提升發光效率，更將發光波長區段做一拓展及延伸。

隨著紅光 LED 的研究與發展，GaAsP 系統 GaP 與 GaAs 間仍有 3% 晶格不匹配，所以另一被應用的材料為 AlGaAs。Rupprecht 和 Woodall 致力於 AlGaAs 材料的研究，由於 Al 容易氧化的特性，所以磊晶方法必須使用液相磊晶而非氣相磊晶，Woodall 更設計出垂直式的液相磊晶法，結果發現 AlGaAs/GaAs 的 LED 比 GaAsP/GaAs 的 LED 有較好的發光效率。1980 年代，雙異質結構被應用在 LED 磊晶結構上，由於雙異質結構增加了侷限載子的能力，提升了電子電洞復合放光的機率，所以 AlGaAs/AlGaAs LED 在紅光 LED 演進的歷史中，提升相當高的發光效率。

1985 年後，日本研究使用 AlGaInP 系統做為可見光波段雷射的材料，發光層為 AlGaInP/GaInP 的雙異質結構，藉由 AlGaInP 之間四元材料比例的調配，成功做出 625、610、590 nm 紅橘黃波段的 LED，另外，相較於用 GaAsP 做出的 LED，AlGaInP LED 在高溫高濕的環境下，有更長壽命，所以取代 GaAsP 成為紅光主要使用的材料。

1990 年後由於製程技術的突破與發展，使用晶片接合技術成功將紅光 LED 建立在透光基板 GaP 上，大大增加了發光效率，此外，更將 LED 裸晶製成特定形狀，提升光萃取效率，增加整體發光效率，至此，紅光 LED 發展已漸趨成熟穩定。

LED 的發光波長從紫外光到紅外光，目前主要的應用市場仍以可見光

為主，在材料方面目前則以應用在紅光、黃光為主的 AlInGaP 與應用在綠光、藍光的 AlInGaN 可以達到較高的發光效率。

藍光 LED 的發展歷史，則是從 1986 年 Amano 等人利用 MOCVD 磊晶低溫 AlN 緩衝層，成功地成長透明、沒有表面崩裂的 GaN 薄膜。稍後 Akasaki 等人進一步由 X-ray 繞射光譜、光激光譜 -PL 等量測結果，驗證了加入低溫 AlN 緩衝層後所磊晶的 GaN 薄膜，具有完美的晶格排列，此外本質缺陷所形成的施體濃度，也因此減少到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，電子移動率則提高了一個級次（10 倍）以上，而低溫緩衝層的加入也改善了 GaN 薄膜的電特性。1989 年使用 CP_2Mg 摻雜源已經可以在低溫緩衝層上，成功磊晶出 p-GaN 薄膜，日本 Akasaki 研究團隊利用低能量電子束照射 GaN 薄膜，並藉此獲得低電阻特性，同時他們也成功地製作出具有 p-n 接面之藍光 GaN LED。1992 年日本 Nichia 公司（日本日亞化學公司）的 Shuji Nakamura（中村修二博士），使用熱退火技術成功地活化磊晶在低溫緩衝層上的 GaN 薄膜，並在 1995 年研製出高亮度 GaN 藍光與綠光 LED。1996 年 Nakamura 又提出利用 InGaN 藍光 LED（波長 460 nm~470 nm）激發產生銻黃色螢光物質之白光 LED。

從 1993 年開始，中村先生展示出第一顆使用 InGaN/GaN 材料系統的藍光 LED，隨後便展開了 GaN 材料的研究，該材料系統藉由 In 含量的改變可以控制能隙的大小，發出紫光至綠光波長的光，從第一顆藍光 LED 面後， GaN 材料被大量研究，往後更是應用在藍光雷射的製作，於 2007 年，藍光 LED 已經擁有可以超越 100 lm/W 的實驗結果，但由於基板的選擇，還有許多需要克服的困難，未來當藍光 LED 發展成熟，勢必使 LED 有許多廣泛的應用與商機。由於中村教授製作出第一顆藍光 LED 及藍光 LD，因此他被譽稱為藍光 LED 與 LD 之父，他在 1999 年至美國加州聖塔芭芭拉大學材料系擔任教授，並在 2006 獲得芬蘭千禧獎，圖 1.4 為中村博士的照片，圖 1.5 為作者與中村博士的合影。

綠光 LED 的發光層材料也是使用 InGaN/GaN 系統，但是由於 In 在含量過多的情況下，在發光層內相鄰層的接面會造成不平整的表面形態變化，



圖 1.4 中村博士照片。



圖 1.5 作者與中村博士的合影。

資料來源：[flickr.com/photos/marias_mystique/236720156/](https://www.flickr.com/photos/marias_mystique/236720156/)

造成光輸出嚴重降低，遠不如藍光波長的 InGaN/GaN LED，但是 lm 是一種相對於人眼感受程度的光源單位，由於人眼對於綠光刺激較為敏感，所以在發光效率 (lm/W) 上綠光 LED 仍是大於藍光 LED。

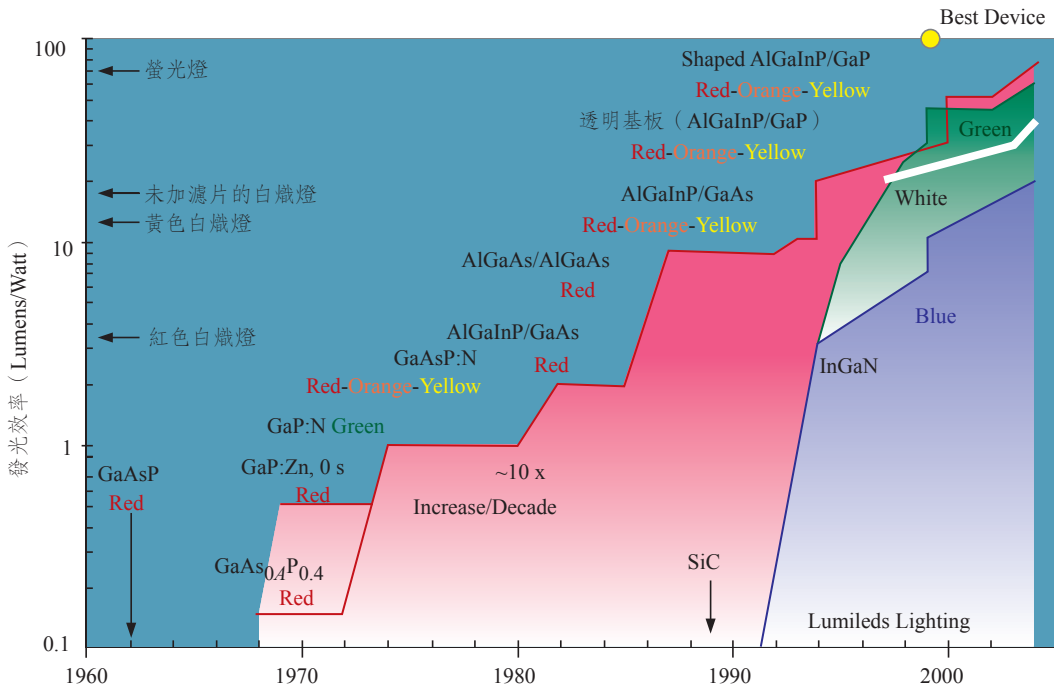


圖 1.6 發光二極體發展示意圖

未來，LED 的發展可望運用在一些照明及光源應用，如使用 LED 作為液晶顯示器背光板等等，LED 發展尚未達到完全，但許多期望是有機會被實現的。圖 1.6 為發光二極體的發展概況示意圖。

1.2 半導體概念

以下將從半導體能帶概念開始介紹和 LED 相關的原理。

1.2.1 能帶

在近代物理中，單一原子的電子能量被量子化，並具有一特定不連續值，如圖 1.7 左方的鋰原子，鋰原子有兩個電子在 1 s 能階和一個電子在 2 s 能階。但當多到 10^{23} 個鋰原子緊密聚在一起時，則由於原子間的作用力，電子和電子間的能階互相重疊形成一電子能帶。此時 2 s 能帶將由 10^{23} 緊密排列的能階所形成；相同地，如圖 1.7 中所示，其他較高的能階也會形成能帶。這些能帶彼此互相重疊形成一代表金屬能帶結構的連續能帶。

然而在半導體晶格中，電子能量和金屬有明顯地不同。圖 1.8(a) 為一簡化的矽晶體二維示意圖，每一個矽原子和 4 個鄰近的矽原子互相鍵結，每一個原子外的四個價電子都以這種方式形成鏈結。

在相鄰矽原子和其所屬價電子相互作用下，晶體中電子能量會分裂成兩個可明顯區分的能帶，即所謂的價電帶（valence band, VB）和導電帶（conduction band, 導電帶），兩者之間的差（間隙）即稱為能帶間隙（energy gap 或 band gap, E_g ），如圖 1.8(b) 所示，在能隙中不容許電子存在。價電帶代表晶體中兩互相鍵結原子的電子波函數，而佔據這些波函數的電子就稱為價電子。在絕對零度時，電子佔據最低的能量態位，即價電帶，此時所有的鍵結都被價電子佔據了（表示沒有懸鍵），因此在價電帶中所有的電子能階都將被這些電子所填滿；導電帶代表晶體中能量高於價電帶的能帶，正常狀況下，零度凱爾溫度下（K），這些能態是空的。價電帶的頂端能量標記為 E_v ，而導電帶底部能量則為 E_c ，所以能隙 $E_g = E_c - E_v$ ，其亦代表

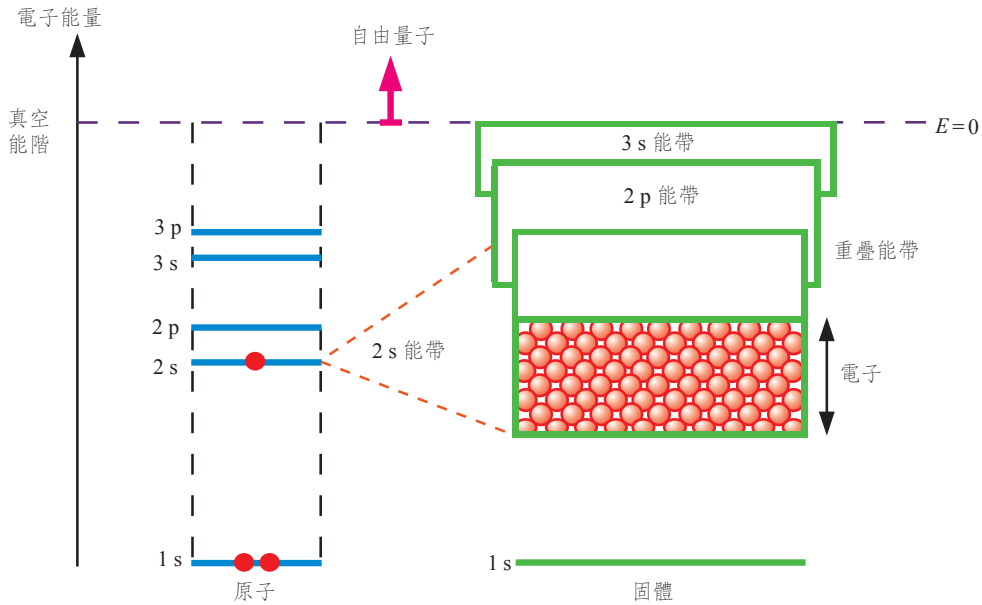


圖 1.7 金屬中，不同能帶相重疊以得到特定的單一能帶，此能帶上只填滿部分的電子。當能帶高於自由能階時，電子是不受束縛而可自由移動的。

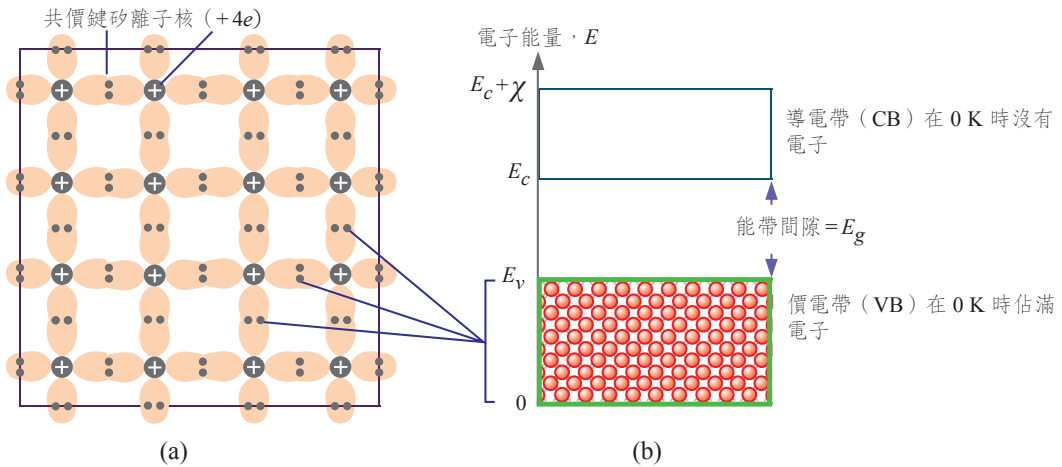


圖 1.8 (a) 簡化的矽晶體共價鍵之二維示意圖。
(b) 絕對溫度零度時，矽晶體的電子能帶圖。

在價電帶的電子要躍遷到導電帶所需要的能量。此外導電帶的寬度稱為電子親和力 (χ)。

當電子位於導電帶時，因為其周圍有大量空的能階，所以它可在晶體中自由移動，其行為類似自由電子，此時我們可視導電帶中的電子為一具有效

質量 m_e^* 的粒子。圖 1.9 說明當入射光子能量 $h\nu > E_g$ 且和價電帶中的電子相互作用，電子吸收入射光子的能量，並獲得足夠能量以克服能隙 E_g 而躍遷至導電帶，因此在導電帶中產生一個自由電子，伴隨發生的是價電帶中遺失一個電子形成空缺，此空缺稱為電洞（hole），其有效質量為 m_h^* 。因此，共價鍵中空的電子態或是遺失電子，即可視為價電帶中的電洞。在導電帶中的自由電子（電荷 e^- ），因為可在晶體中自由移動，因此當外加電場時，會產生導電的情形。而電洞（電荷 h^+ ）只要是呈自由形態的，亦可以在晶體中自由移動。這是由於在鄰近共價鍵的電子會「跳躍」，亦即穿隧至電洞（空缺）位置以填滿空的電子態，使得電子原來所在位置新生成了一個電洞，這等效於電洞移動至相反的方向。

雖然在光子能量 $h\nu > E_g$ 的特殊例子中會產生電子電洞對，然而其他不同形式的能量也會導致電子—電洞對的產生。事實上，在一缺少輻射照射下的樣品中仍會持續著電子—電洞對的產生程序，這是「熱生成」所造成的結果。熱能會導致晶體中的原子不斷地振動，振動能量會將矽原子間的鍵結打斷，因此可激發價電帶中的電子至導電帶中而產生電子—電洞對。

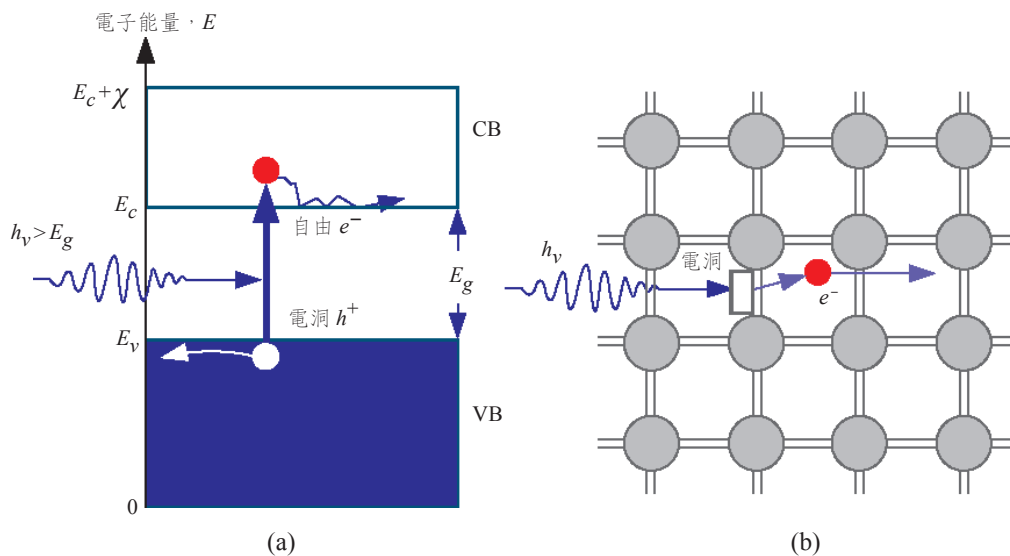


圖 1.9 (a) 光子能量大於 E_g 時會將價電帶中的電子激發至導電帶。(b) 在 Si-Si 原子間的線，表示共價鍵中的價電子。當光子將 Si 與 Si 間的鍵結打斷則在 Si-Si 鍵結中將形成一自由電子和電洞。