

発光ダイオード
青木 昌治 1977年

内 容 提 要

发光二极管包括半导体激光器在内，在光通信技术以及各种现代光电子学技术领域，已经起着必不可少的重要作用，是一种发展非常迅速的新器件。本书简要介绍发光二极管的发展情况、结构、特性、制作、应用等各方面的基本知识。

可供有关方面的工程技术人员、科研人员以及大专院校有关专业师生参考。

发 光 二 极 管

[日]青木 昌治 编著
黄振岗 译 史一京 校

人民邮电出版社出版
北京东长安街27号
河北省邮电印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

开本：787×1092 1/32 1981年10月 第 一 版
印张：6 8/32 页数：100 1981年10月河北第一次印刷
字数：140 千字 印数：1—7,500 册

统一书号：15045·总2499—有5210

定价：0.51 元

序 言

用针触在SiC上并通以电流，在触点处可观察到发光现象，这已经是五十多年前的事情了。此后，随着日月的流逝，对本征电致发光积极地开展了研究。1955年左右，对GaP点接触二极管和具有晶界的GaP晶体通以电流时，就在触点和晶界处看到发光。从此以后，世界各地大张旗鼓地开展了GaP发光二极管的研究。其实J.R.海恩斯和H.B.布里格斯早在1952年就报道了可在半导体 $p-n$ 结中得到这样的发光，但他们用的是Ge和Si材料，在用十分精心的工艺作成的 $p-n$ 结上进行了实验并取得了结果。通过这种实验，有可能既从物理性质方面，又从发光材料及其工艺方面广泛考察 $p-n$ 结处的复合发光。

自1968年GaAsP发光二极管在美国以红色灯泡的形式商品化以来，用GaAsP、GaAlAs和GaP作成的红色发光二极管在日本也陆续商品化了，目前绿色和黄色发光二极管也正在进入商品化阶段。

撰写本书的目的是为研制发光二极管的半导体技术人员提供一本有指导意义的文献，借此预测上述发光二极管的研制情况和市场扩大的趋势。

计划编写本书的首次会议是在1971年6月召开的，当时承担编写本书的各位先生几乎都出席了会议，就本书的内容和结构交换了宝贵意见。此后，在发光二极管领域内又取得了惊人的进展。为了以新的研究成果充实本书的内容，占用的时间之多殊出意外，故出版日期拖延至今。

本书各章的执笔人依次为：第一章青木昌治，第二章前田敬二，第三章奥泰二，第四章中田修。

另外，我们聘请中岛尚男先生在第四章中增添了若干段落，叙述发光二极管应用领域内的最新进展。请允许我们趁这个机会向中岛尚男先生致谢

关于各章的术语，我们没有特意加以统一。因有关词汇均已惯用，故作者可随意选取。承东芝总研的笠见昭信先生对本书各部分提出宝贵意见，仅在此表示衷心感谢。

今后发光二极管将会取得扎实的进展，其市场亦将日益扩大。本书如能对从事发光二极管研究和发展的人员或希望了解发光二极管的人员有所帮助，全体执笔人将由衷地感到喜悦。

青 木 昌 治

1977年8月

目 录

第一章 绪论	青木昌治 (1)
1.1 引言	(1)
1.2 荧光现象的发现和发光二极管的进展	(1)
1.3 发光二极管应用的推广	(5)
第二章 发光二极管的材料和发光机理	前田敬二 (6)
2.1 半导体的性质	(7)
2.1.1 晶体结构	(7)
2.1.2 能带	(10)
2.1.3 光吸收	(13)
2.1.4 杂质能级	(15)
2.1.5 复合过程	(18)
2.1.6 供发光二极管用的晶体	(20)
2.2 p - n 结及其特性	(23)
2.2.1 p - n 结的结构	(24)
2.2.2 p - n 结的伏安特性	(26)
2.2.3 p - n - p - n 负阻器件	(31)
2.3 直接跃迁晶体的发光跃迁	(33)
2.3.1 $GaAs$	(33)
2.3.2 $GaAs_{1-x}P_x$	(41)
2.3.3 $Ga_{1-x}Al_xAs$	(44)
2.4 GaP 的发光跃迁	(47)
2.4.1 被中性施主俘获的激子	(47)

2.4.2	被等电子陷阱俘获的激子	(49)
2.4.3	施主-受主对的发光	(51)
2.4.4	含氧晶体的红色发光	(54)
2.4.5	红色发光二极管	(57)
2.4.6	绿色发光二极管	(59)
2.5	非发光跃迁	(61)
2.5.1	俄歇过程	(62)
2.5.2	非发光复合中心	(63)
2.5.3	多声子过程和共振转移	(64)
2.6	发光二极管的效率和特性	(66)
2.6.1	I - V 特性和 I - L 特性	(67)
2.6.2	发光光谱	(70)
2.6.3	发光效率和视觉灵敏度	(72)
2.6.4	外部效率和内部效率	(78)
2.6.5	响应特性和温度特性	(82)
2.6.6	发光二极管的退化	(84)
2.7	新材料	(86)
2.7.1	SiC	(86)
2.7.2	$In_{1-x}Ga_xP$ 和 $In_{1-x}Al_xP$	(87)
2.7.3	$AlAs$	(89)
2.7.4	GaN	(90)
2.8	红外-可见转换荧光体	(90)
2.8.1	荧光体内的光跃迁	(91)
2.8.2	荧光体的特性	(93)
2.9	半导体激光器	(95)
2.9.1	半导体激光器的特性	(96)
2.9.2	双异质结构激光器	(97)

第三章 发光二极管的制造工艺……………奥 泰二 (108)

- 3.1 引言…………… (108)
- 3.2 晶体生长工艺…………… (109)
 - 3.2.1 概述…………… (109)
 - 3.2.2 单晶生长…………… (110)
- 3.3 外延生长工艺…………… (116)
 - 3.3.1 液相外延生长…………… (116)
 - 3.3.2 气相外延生长…………… (125)
- 3.4 发光二极管芯片的制造工艺…………… (131)
 - 3.4.1 扩散结型发光二极管…………… (131)
 - 3.4.2 生长结型发光二极管…………… (134)
 - 3.4.3 扩散工艺…………… (136)
 - 3.4.4 电极的形成…………… (138)
- 3.5 发光二极管的封装…………… (140)
 - 3.5.1 光学系统的设计…………… (140)
 - 3.5.2 发光二极管的组装工艺…………… (145)

第四章 发光二极管的应用……………中田 修·中岛尚男 (148)

- 4.1 引言…………… (148)
 - 4.1.1 发光二极管和光电子学…………… (148)
 - 4.1.2 从应用方面看到的发光二极管的特点… (148)
 - 4.1.3 发光二极管的能见度…………… (153)
- 4.2 简单指示光源…………… (156)
 - 4.2.1 作为简单指示光源的发光二极管的特点…………… (156)
 - 4.2.2 逻辑电路方面的应用…………… (157)
 - 4.2.3 电话机方面的应用…………… (158)
 - 4.2.4 其它应用…………… (162)

4.3	显示	(163)
4.3.1	概述	(163)
4.3.2	采用发光二极管的数字和文字显示	(165)
4.3.3	发光二极管显示的扫描驱动	(167)
4.3.4	发光二极管数字显示器件的实例	(169)
4.3.5	发光二极管数字显示器件的应用	(172)
4.3.6	图象显示	(176)
4.4	信息处理	(178)
4.5	光通信	(180)
4.5.1	光通信的发展	(180)
4.5.2	作为光纤通信光源的半导体激光器和发 光二极管	(182)
4.6	光耦合器和负阻发光器件的应用	(184)
4.6.1	光耦合器	(184)
4.6.2	光耦合器的应用	(184)
4.6.3	负阻发光器件	(186)
结束语		(189)

第一章 绪 论

1.1 引言

发光二极管是在半导体 $p-n$ 结或与其类似的结构通以正向电流时以高效率发出可见光或近红外光的器件。

随着近年来半导体发光现象的基础研究不断取得新的成果，发光二极管的研制有了飞速的进展，进而大大激发了对应用研究的热情。

目前，发光二极管一词非常流行，这是由于期待发光二极管出现的人们与努力提高这种器件的发光效率的人们通力协作的缘故。

研究发光二极管时，首先要回顾它的发展史，同时还要弄清它发展到目前水平的背景，我们认为这是很重要的事情。

1.2 荧光现象的发现和发光二极管的进展

表1.1列出了最初在荧光现象的发现和电致发光 (*Electroluminescent*, 简称 EL) 方面的报道，以及发光二极管的研究历程。

表 1.1 关于发光二极管发展史的重要报道

年 代	发 表 人	现 象
公 元 前 384~322年	<i>Aristoteles</i>	观察到朽木，鱼鳞等在暗处发光的现象。
约10世纪	日本的画家们	用灼烧牡蛎的贝壳作成白色颜料，并记录了这种白色颜料能发出磷光的现象。
1602年左右	<i>V.Casciarolo</i>	埃特纳火山山麓的巴特尔诺山中的一些石头（由重晶石，铝矾土等构成）用煤火加热经光照后置于暗处能发出红光。这种石头称为重晶石，它所发出的光称为磷光。
1601~ 1680年	<i>Kircher</i>	在 <i>lingum nephriticum</i> 溶液中观察到荧光现象。
1616~ 1680年	<i>Bartolinus</i>	观察到生物发光现象。
1669年	<i>H.Brand</i>	发现磷元素(供参考)。
1672年	<i>C.A.Baldwein</i>	将石灰石溶解在硝酸中，蒸发干涸以后，观察到残留的物质发出磷光。
1718~ 1772年	<i>J.Canton</i>	用灼烧牡蛎贝壳和硫黄制成磷光体，称之为Canton氏磷。
1781~ 1868年	<i>David Brewster</i> 爵士	观察到硫酸奎宁和叶绿素在日照下发出荧光。
19世纪初	<i>Sidot</i>	用开管再结晶法首次合成ZnS荧光体〔西多特(Sidot)石〕。
1852年	<i>G.G.Stokes</i>	发现荧光现象中的斯托克斯法则。 因为在他的实验中常用的物质是萤石(Fluorite)，所以这种发光现象被命名为荧光(Fluorescence)，这个名称一直沿用至今。
1886年	<i>Vernevil</i>	发现掺入微量CaS和CaO杂质后，荧光的颜色和强度发生变化。
1889年	<i>Lenard</i> 学派	认为基质材料、激活剂和溶剂对荧光现象都是必要的。
1907年	<i>H.J.Round</i>	观察到在金刚砂晶体通以电流时可以发光〔引自文献 <i>J.A.P.</i> 40, 2253 (1969)〕。
1920年	<i>B.Gudden</i> 和 <i>R. Pohl</i>	发现荧光随电场增强的Gudden-Pohl效应(电致发光的早期实验)。
1923年	<i>O.W.Lossew</i>	观察到在SiC的点接触处发光（一般认为这是首次报道注入发光）。

1935年	<i>G. De'che'ne</i>	发现荧光随电场减弱的 <i>De'chene</i> 效应（这也是与电致发光有关的早期实验）。
1936年	<i>G. Destriau</i>	在 α 射线激发ZnS发光的论文的末尾报道了只加电场也能观察到发光现象（这是最早报道的本征电致发光）。
1940年	<i>O. W. Lossew</i>	推断SiC的发光是P-N结发光（在晶体管发明以前，这个推断实为卓见）。
1952年	<i>J. R. Haynes</i> 和 <i>H. B. Briggs</i>	观察到Ge和Si的P-N结发光。
1954年	<i>Von. O. G. Folberth</i> 等人	生长出GaP晶体并测量其半导体性质和光学性质（这是最早发表的生长GaP单晶和测量其物理性质的论文）。
1955年	<i>G. A. Wolff</i>	观察到GaP发光（以后，有关GaP发光的论文陆续发表）。
1960年	<i>H. G. Grimmeiss</i> 等人	观测了GaP发光二极管的特性和光生伏特效应。
1961年	<i>M. Gershenson</i>	发表了对GaP发光二极管的特性有深刻了解的研究结果。
1962年	<i>J. I. Pankove</i>	观察到GaAs P-n结发光（从这时起，促进了对Ⅲ-V族化合物半导体发光现象的研究）。
1962年	<i>M. I. Nathan</i> 等人 <i>R. N. Hall</i> 等人	互相独立地制成GaAs半导体激光器，同时报道了这种激光器的特性（半导体激光器制作成功成为全世界注意的中心）。
1963年	<i>L. B. Griffiths</i> 等人	观察到用 α -SiC溶液生长法制成的发光二极管在4560Å（2.72eV，蓝色）处有强峰（当初是作为激光发表的， <i>R. N. Hall</i> 有不同意见，以考虑成激子发光为宜）。
1963年	<i>R. C. Jakleuc</i>	制成CdS注入发光器件（这是最早报道的观察到Ⅲ-VI族化合物半导体有注入发光现象）。
1963~ 1968年		在此期间，陆续研究了GaAs、GaP、GaPAs、ZnTe、ZnSe等各种化合物的注入发光现象。
1968年		有GaAsP红色发光二极管商品出售。
1969年	<i>R. H. Saul</i> 等人	对GaP红色发光，记录到外部发光效率为7.2%。
1969年	<i>R. A. Logan</i> 等人	对GaP绿色发光，记录到外部发光效率为0.6%。
1969年	<i>R. W. Brander</i> 等人	用SiC溶液生长法制作出伏-安特性良好的p-n结，当大注入时，在室温条

1970年	I. Hayashi等人	件下，观察到此 $p-n$ 结发出蓝光。 利用GaAs-GaAlAs双异质结构研制成功室温连续振荡的半导体激光器。
1971年	J. I. Pankove等人	观察到GaN的MIS结构有发射蓝光和绿光的现象。
1975年	Ku kimoto等人	观察到ZnS的MIS结构有发射蓝光的现象。

由此表可见，作为发光二极管的基础现象的注入电致发光有悠久的历史研究历史。早在1907年H. J. 朗德*曾报道过在金刚砂晶体通以正反两个方向的电流时可看到发光现象。在这以后，O. W. 洛塞夫对这种现象又作了更细致的研究，一般认为他的文章是最早发表的注入发光现象的报告。

1952年观察到Ge和Si的 $p-n$ 结有复合发光现象。当时，关于半导体的物理性质已有相当多的知识，同时器件工艺也正在提高。正因为如此，才有可能从基础方面来研究复合发光现象。

目前引人注目的GaP是1954年兴起的半导体材料，用它制成发光二极管始于1960年前后。1965年以来，对晶体生长工艺和对复合发光现象，从基础理论方面也进行了阐述。发光效率逐步提高，到1969年就制成了红色发光效率高达7.2%的发光二极管。

另一方面，从十九世纪六十年代初期起，GaAs单晶工艺取得了显著的进展，1962年观察到GaAs $p-n$ 结有高效率发光现象，接着在同年制成了GaAs结型激光器。

1970年前后，这些研究成果付诸实用。从实用的角度来看，也可以说这是发光二极管开始投入市场的时期。

* H. J. Round, Elec. World, 19, 309 (1907)

1.3 发光二极管应用的推广

在世界范围内，研究本征电致发光是在1955~1960年，除研制材料，阐明发光机理等方面外，在应用方面也有很多方案，并进行了大量实验。

遗憾的是，电致发光板的发光强度弱，寿命短，并且所加电压过高，难以用半导体电路驱动。基于上述原因，当时要推广应用是很困难的。

但是，电致发光板可作为简单指示光源，用于文字和数字显示装置，以及扫描型图象显示装置。此外，在与光敏元件组合构成逻辑电路元件和制备各种形式的光增强板方面，也提出了种种应用方案。

发光二极管的研究工作之所以非常活跃，并有取代本征电致发光之势，是因为发光二极管的特性有希望满足上述应用方面的要求。

事实上，在本征电致发光研究取得丰硕成果的1960年前后，发光二极管的研究只能说是刚刚开始。从此以后，主要的研究力量都转移到发光二极管方面来了。可以看出，自1965年以来，发光二极管有了飞跃的进展。

经过如此努力的研制，目前发光二极管的发光效率也有了提高，批量生产的GaP红色发光二极管的外部量子效率可达2~4%，并可在低电压和低电流下工作。此外，发光二极管体积小，响应速度快，寿命长，可靠性高。因为它具有这些特点，所以能满足上述应用方面的要求。

因为发光二极管具有这些特点，所以能与半导体电路很好匹配，从电源到输入、输出部分的整个系统可实现固体化，当然这是对发光二极管有了新认识的结果。

第二章 发光二极管的材料 和发光机理

目前, 发光二极管(简称LED)的材料主要使用Ⅲ-V族化合物半导体单晶, 特别是GaAs、GaP及GaAs的一部分被其它元素替代而成的 $Ga(As_{1-x}P_x)$ 和 $(Ga_{1-x}Al_x)As$ 三元晶体。因为这些晶体的带隙宽度适合于发出可见光和近红外光, 并具有其它合适的电学和光学性质。由电变为光的转换效率, 即发光效率, 除受能带结构等材料的固有性质影响外, 还直接或间接地受杂质和晶体内其它不完整性的很大影响。

在发光二极管的发展过程中, 通过发光机理的研究与晶体生长和发光二极管工艺的研究相互推动, 逐步积累经验, 提高发光效率, 才达到了目前这样高的水平。在发光机理的研究中, 阐明激子作用的重要性是一个特点。气相外延和液相外延法对晶体生长和发光二极管的制作有很大贡献。

目前正在研制上述四种晶体的发光二极管。但是, 因受原理上的限制, 很难说这些晶体就能充分满足发光波长等方面的要求。因此, 对其它材料也在进行研究。此外, 由于红外发光二极管的发光效率比可见发光二极管高, 所以将红外发光二极管与红外—可见转换荧光体组合, 使之起可见发光二极管的作用, 这方面的研究也在进行。半导体激光器是发光二极管的一种, 因结构不同而具有发射相干光的特殊性质。特别是在最近, 半导体激光器取得了显著进展, 室温连续工作寿命已超过

一万小时。

本章在以 $GaAs$ 、 GaP 、 $Ga(As,P)$ 和 $(Ga,Al)As$ 四种晶体为中心叙述发光二极管的材料、发光机理和特性之后，也谈到红外-可见转换荧光体和半导体激光器。关于这方面的综合报告有迪安¹⁾凯西和特朗博尔²⁾，伯格和迪安^{3、4)}的文章。

2.1 半导体的性质

2.1.1 晶体结构

在半导体晶体中，原子按某种确定的关系完全有规则地排列。例如， Ge 和 Si 单晶具有金刚石结构，一个原子处在正四面体的中心，它与四个顶角上的原子以共价键相结合。图2.1表示与发光二极管有关的两种晶体结构。大多数Ⅲ—V族化合物如 $GaAs$ 和 GaP 的晶体结构是Ⅲ族原子和V族原子交替占据金刚石结构的格点，称为闪锌矿结构。也可认为闪锌矿结构是Ⅲ族原子和V族原子分别构成元胞边长为 a 的面心立方晶格并且一个面心立方晶格的原点占据另一个面心立方晶格的 $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ ，

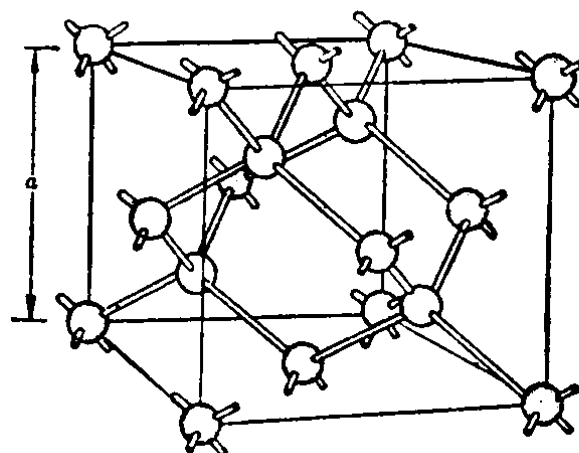


图 2.1(a) 闪锌矿结构

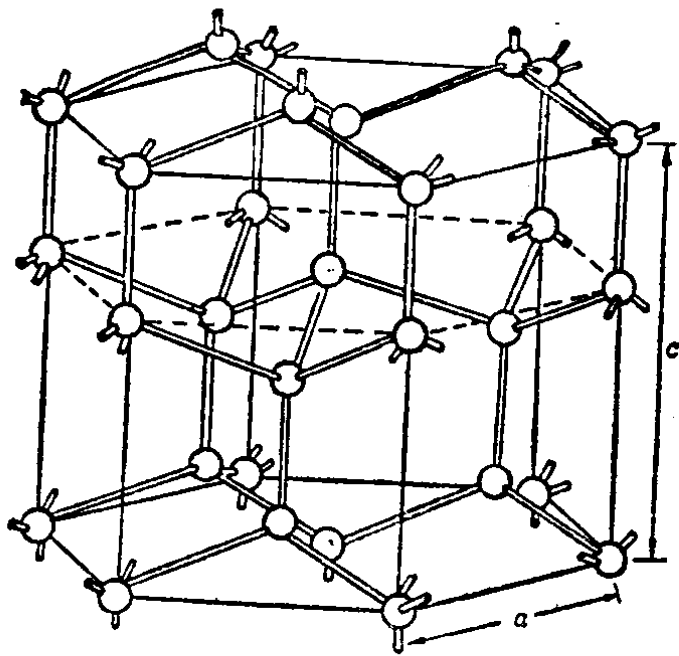


图 2.1(b) 纤锌矿结构

$\frac{a}{4}$ 位置的结构。在这种晶体结构中，所有的键都指向 $\langle 111 \rangle$ 和与之等效的方向。

Ga、N等部分Ⅲ—V族晶体和ZnS、CdS等Ⅱ—Ⅵ族晶体具有纤锌矿结构。在这种晶体结构中，各原子与其周围等距离的四个异种原子相键合。表2.1列出了Ⅳ族和Ⅲ—V族半导体的晶体结构和晶格常数。在闪锌矿结构中，原子间距是晶格常数的 $1/2\sqrt{3}$ 。

与晶体结构有关的一个重要概念是晶面。采用密勒指数来确定晶面。晶面与晶轴的交点用晶格常数作单位进行量度，其倒数的最小整数比 (h, k, l) 就是密勒指数。在Ⅲ—V族晶体中，因为原子间的键包含离子性，所以各晶面的性质并不相同。例如，在闪锌矿结构中， (110) 面就具有容易解理的性质。这是由于在 (110) 面上Ⅲ族原子数与V族原子数相同而使沿该面切开晶体时被切键数最少的缘故。闪锌矿结构的其它简单晶面有 (100) 面和 (111) 面。构成 (111) 面的情形如图2.2

表 2.1 半导体的晶体结构和带隙宽度

晶 体	晶体结构	晶格常数 ($\text{\AA}$)	带隙类型	带隙宽度 (室温)(ev)	熔 点 ($^{\circ}C$)
C (金刚石)	金刚石	3.5668	间接	5.47	
Si	金刚石	5.4309	间接	1.120	1420
Ge	金刚石	5.6461	间接	0.663	958
$\alpha-Sn$	金刚石	6.4892	直接		(150)
$SiC(6H)$	纤锌矿	$a = 3.0865$ $c = 15.1174$	间接	2.996	
BN	闪锌矿	3.615	间接	> 5	
BP	闪锌矿	4.538	间接	2.0	2000~3000
BAs	闪锌矿	4.7778	间接		
AlN	纤锌矿	$a = 3.111$ $c = 4.978$	间接	5.9	> 2400
AlP	闪锌矿	5.451	间接	2.45	> 1500
$AlAs$	闪锌矿	5.6622	间接	2.16	~ 1700
$AlSb$	闪锌矿	6.1355	间接	1.5	1050
GaN	纤锌矿	$a = 3.189$ $c = 5.185$	直接	3.62	
GaP	闪锌矿	5.4512	间接	2.261	1465
$GaAs$	闪锌矿	5.6532	直接	1.435	1237
$GaSb$	闪锌矿	6.0959	直接	0.72	712
InN	纤锌矿	$a = 3.533$ $c = 5.693$	直接	2.4	
InP	闪锌矿	5.8688	直接	1.351	1062
$InAs$	闪锌矿	6.0584	直接	0.35	942
$InSb$	闪锌矿	6.4794	直接	0.180	525

所示，因为键垂直于(111)面，所以也比较容易解理。该晶面共有两种，一种是在表面上只有Ⅲ族原子的晶面，另一种是在表面上只有Ⅴ族原子的晶面。前者称为(111)面或(111) A 面，后者称为($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)面或(111) B 面。(111)面和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

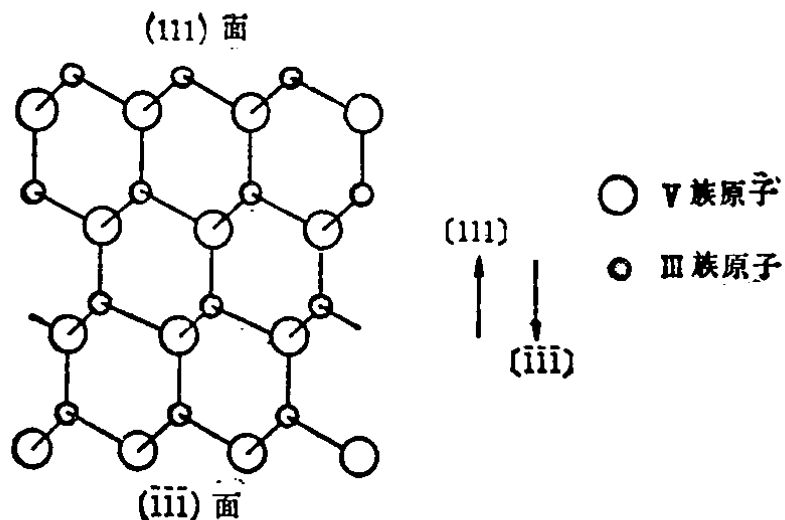


图 2.2 闪锌矿结构在(110)面上的投影。(111)面与(111)面不同

面在腐蚀速度、外延生长条件等物理和化学性质方面均不相同。(100)面是Ⅲ族原子层和Ⅴ族原子层交替排列，无论从哪一面切开都没有能量差，故不象两层混合的(111)面那样产生显著的差异。

2.1.2 能带

晶体中自由电子的能级因原子间的相互作用而扩展成能带。电子从能量低的带起顺次填充。在低温情况下，理想半导体中价带内的态全部填满电子，导带内的态完全没有电子，导带和价带之间的带隙宽度为 E_g 。在按晶格周期重复的周期势场的作用下，各能带中的电子在晶体中运动。电子的动量 k 可在0和与晶格常数 a 成反比的 $\pm \frac{\pi}{a}$ 之间取值。一般而言， k 在倒格空间内定义的三维布里渊区中取值。电子的能量与 k 值有关，由于晶体的对称性，布里渊区中的特殊点具有能量最大值和最小值。为了确定这些点，布里渊区的中心表示成 $\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$ ， $\langle 111 \rangle$ 轴(1)方向布里渊区的边界表示成 $L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ ， $\langle 100 \rangle$ 轴(1)方向布里渊区的边界表