



第7回
科学の甲子園 全国大会

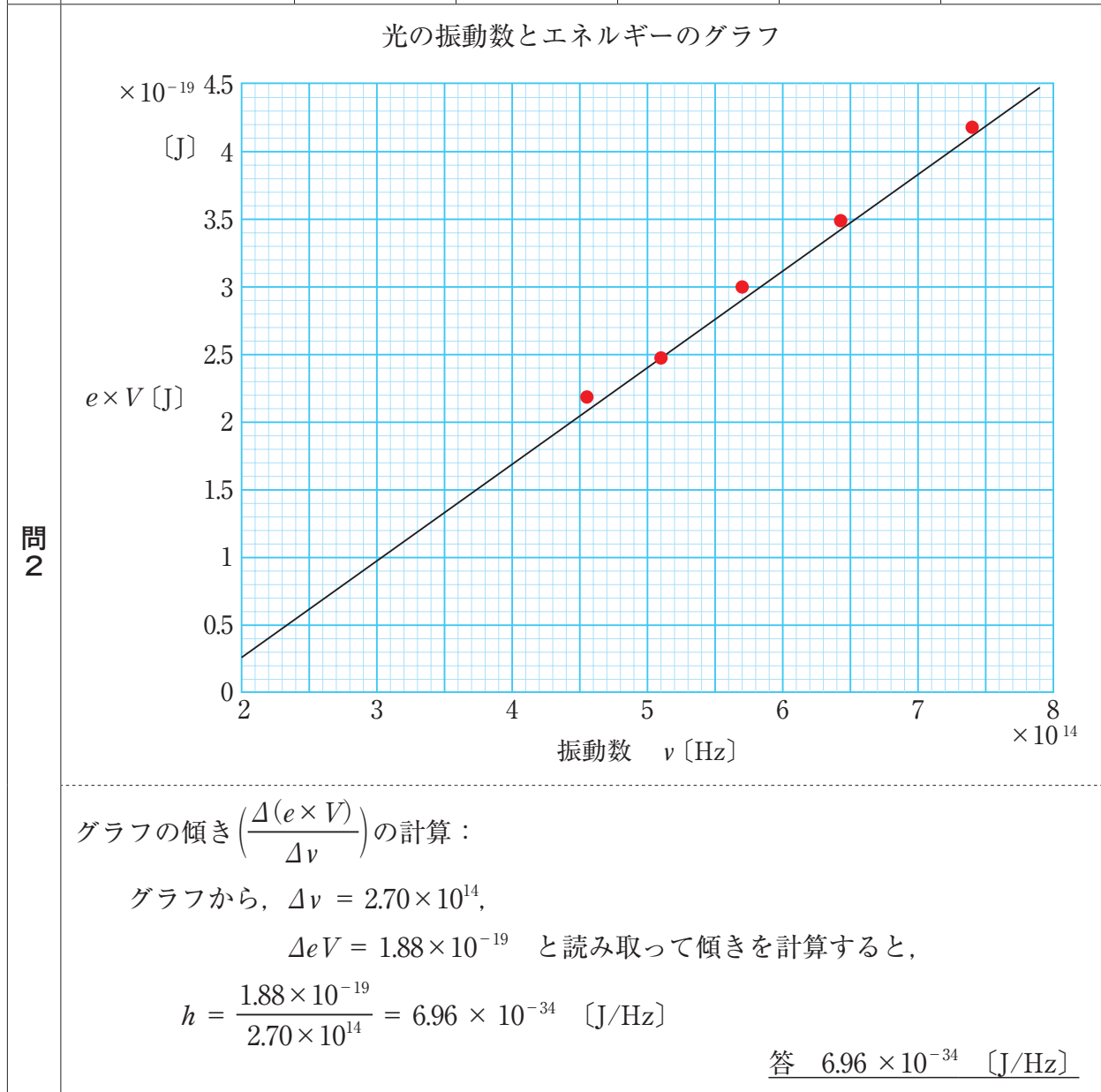
実技競技②
「光と色とエネルギー」
LED と蓄光

解答例と解説

【解答例】

【課題 1】

問 1			赤	黄	緑	青	紫
	発光 最低電圧 V [V] 小数第2位まで 記入すること	1 回目	1.37	1.54	1.92	2.19	2.61
		2 回目	1.41	1.56	1.91	2.19	2.59
		3 回目	1.36	1.51	1.86	2.16	2.57
		平均値	1.38	1.54	1.90	2.18	2.59
	発光に必要な エネルギー [J]		2.21×10^{-19}	2.46×10^{-19}	3.03×10^{-19}	3.49×10^{-19}	4.14×10^{-19}



【課題2】

問 3	発光側	LED の色	赤	緑	青
		電圧 [V]	2.1	2.9	3.1
	受光側 起電力 V [V] 小数第2位まで 記入すること	赤 LED	1.59	1.47	1.38
		緑 LED	0.00	1.83	2.08
		青 LED	0.00	0.04	2.35
		麦球(白熱電球)	0.00	0.00	0.00
問 4	(1) 起電力が生じる組み合わせ				
	発光側 LED が“赤” のとき，受光側の素子で起電力が生じるのは，赤 LED だけである。発光側 LED が“緑” のとき，受光側の素子で起電力が生じるのは，赤 LED と緑 LED である。発光側 LED が“青” のとき，受光側の素子で起電力が生じるのは，赤 LED と緑 LED と青 LED である。麦球は，起電力が生じない。				
	(2) LED の発光と LED が光を受けて起電力が生じるしくみ				
	問題文中には「LED の発光は正孔と電子が結合して生じ，結合させるためのエネルギーが光のエネルギーになっている」と書かれている。したがって，LED に光を当てた場合には，光のエネルギーによって正孔と電子が生じて，LED の端子に起電力が生じていると考えられる。				
	つまり，LED という素子において，電気エネルギーが光のエネルギーに変換されていることをこの実験は示していると考えられる。麦球の場合には発光するしくみが LED と異なり，麦球に流れる電流によって生じる熱エネルギーが光のエネルギーになっているため，起電力が生じなかったと考えられる。				

【課題3】

問 5	(1)		蓄光シートの観察結果
		赤	光は観察できない
		黄	光は観察できない
		緑	光は観察できない
		青	・ 光を観察できる。 ・ 光の色は、薄い(黄)緑色である。 ・ 短い時間で消えていく。 ・ 光を当てる時間を長くすると、光っている時間も長くなる。
		紫	・ はっきりとした光を観察できる。 ・ 色は、青のときと同じ薄い(黄)緑色である。 ・ 青より光っている時間が長く、同様に、光を当てる時間を長くすると、光っている時間も長くなる。
	(2)		・ 青と紫の光ではシート上に光を残すことができるが、赤・黄・緑ではできない。 ・ 蓄光シートが光るには、ある程度の大きさのエネルギーが必要である。 ・ 蓄光シートから出てくる光は、青・紫の色の光を当てても同じ色の光である。
	(3)		・ 蓄光シートの材料の中の物質中の電子は、ふつうはエネルギーの低い所にいる。 - 蓄光シートにエネルギーの大きな光（青・紫）を当てると、エネルギーが高い所に移動してたまる。 ・ エネルギーが高い所にたまった電子は、エネルギーを放出しながら元の場所に戻る。このとき発光すると考えられる。
			・ 同じ色の光が出るのは、放出するエネルギーが同じだからと考えられる。 ・ 蓄光シートに光が残ったのは、蓄光シートのエネルギーが高い所にいる電子が段階を踏んで電子の状態を変えたあとに、元の場所（照射前の場所）へ移るのではないか。段階を踏んでから元のエネルギーが低い場所に戻るため、発光までの時間がかかり、そのため長く光を出すことができると考えられる。

【課題4】

問 6	(解説参照)

解説

<競技趣旨>

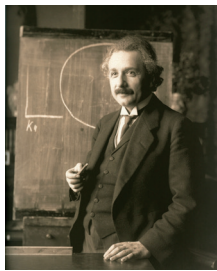
電氣的エネルギーを加えて発光させるために作られた素子（LED）に，光を当てると電氣的エネルギーが生じます。ここで体験した単純な不思議さを皆さんはどのように感じましたか？

この実技競技は，比較的簡単な実験，計測および観察の結果とこれまで持っている知識を総合して，チームで議論，考察することを期待したものです。結論に一直線にたどり着くことだけでなく，実験・観察結果をもとにチームで活発な議論をすすめ，再度，実験観察を行うなど科学的な試行錯誤を体験する機会になることを期待しています。

また，ここでの半導体の原理や LED の発光原理の解説については，簡略化したものとなります。詳しい解説や生じた疑問については，大学等での専門的な学びの中で自らのものとしてください。

この競技が，皆さんの学びへの契機となることを期待します。

<光とエネルギー>



Albert Einstein
(1879-1955)

光は電磁波の一種です。光は波のように振動しながら空間を進む「波動性」を有すると同時に，電磁波が量子化されていることによって現れる「粒子性」も有しています。つまり，光は，波としても，粒子としても考えられています。この粒子のことを，「フォトン（光量子）」と呼びます。個々のフォトンが有するエネルギーはフォトンの振動数に比例し，光全体が有するパワーは，フォトンの振動数とフォトンの数に比例します。

$$E = h\nu \quad (1)$$

(1)式は，光の振動数 ν とエネルギー E とを示した式です。 h は，これらの2つの要素を関係付けるためのプランク定数と呼ばれるものです。この式は，アインシュタインの光量子仮説という，それまで波と考えられてきた光が，実は粒子という概念によるものです。

波の振動数 ν は，波が伝播する速さ c ，波長 λ の関係を示す，

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

という，基本的な式(2)があります。波が1秒間に何回振動するか，その波が1秒あたりに伝わる距離を波1個分の長さで割り算すれば，計算することが出来ます。ここで，波の速さは光の速さ c となります。

光と粒子のエネルギーを結びつける式(1)に，波に関する一般的な式(2)を代入すると，

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

エネルギーと波長の関係を表す式(3)が得られます。プランク定数 h と光速 c は定数なので，光のエネルギー E は，光の波長 λ に反比例します。

＜光と色＞

光は、電磁波の一種であることに前項で触れました。ここでは、光（電磁波）の波長と色の関係について触れておきます。電磁波は、波長によって異なった性質を示します。

光（可視光線）より波長の長い電磁波は、ラジオやテレビの電波、通信機器による情報伝達や電子レンジ等に活用されています。

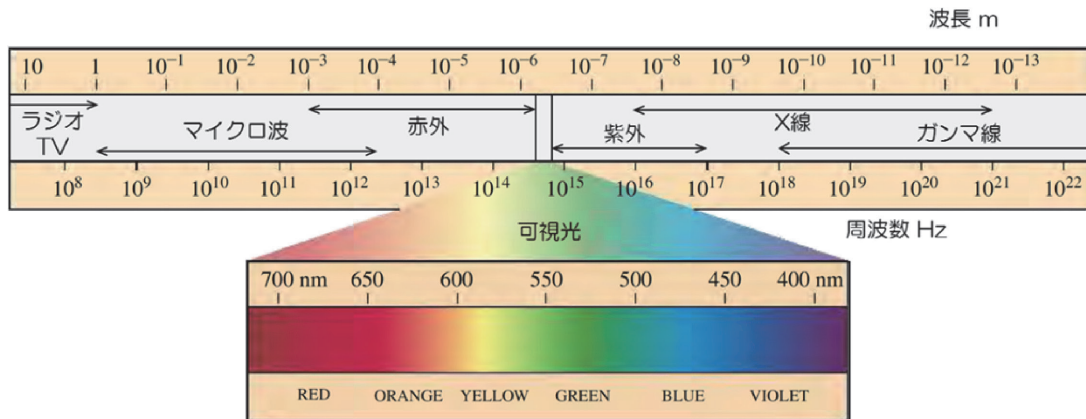


図1 電磁波の種類

（H. D. Young & R. D. Freedman 14th University Physics with modern physics より）

可視光線よりやや長い波長の赤外線は、物体にあたると吸収されて熱エネルギーになりやすい性質を持っています。私たちが光として認識している可視光線は、波長が約 380 nm ～ 770 nm の電磁波を目で見ていることになります。私たちが目で見ている光の色と波長については、教科書等で確認してください。

参考までに、この実技競技で使用した LED の規格を示します。

表1 実技競技 使用素子の規格表

色	型番	半減角(度)	輝度(cd)	ピーク波長(nm)	標準電流(A)
赤	OSR7CA5111A	15	15	660	0.02
黄	OS5YKA5111A	15	50	590	0.07
緑	OSG58A5111A	15	45	525	0.02
青	OSB56A5111A	15	20	470	0.02
紫	OSV5YL5111A	15	—	405	0.02
麦球	3V その他不明（規格の表記はない）				

可視光線よりやや短い波長の紫外線は、太陽からも放射され、物質に化学変化を起こさせやすいという性質があります。

また、可視光線より短い電磁波は、X線やγ線などは透過性が強いという特徴を持っています。

＜ランプ・白熱電球（麦球）などの発光の仕組み＞ —熱放射—

諸説ありますが、人類はおよそ 150 万年前に山火事などの光を洞窟の中に持ち帰ったといわれています。その時代から、20 世紀前半の蛍光灯の発明まで人類が利用してきた照明は、どのような発光の仕組みでしょうか？

白熱電球は、金属フィラメントに電流を流し、ジュール熱で発熱することにより光を発しています。これは、生物がその体温のために身体から赤外線を発し、宇宙の彼方の恒星が光を発しているのと同じ原理です。全ての物質は、温度を持てば必ずその温度に応じた光（電磁波）を発します。こ

の現象は、通常、黒体輻射（黒体放射、英語では black body radiation）と呼ばれています。

様々な波長の光がどれだけのエネルギー密度で放出するかを示すエネルギースペクトルは、1900 年にマックス・プランクにより求められました。

これをプランク分布と言います。プランクは、プランク分布を導く際に振動数（ ν ）の光が持ちうるエネルギーが振動数に比例するエネルギーを持つあるエネルギー素量 $h\nu$ の整数 n 倍 $\varepsilon = nh\nu$ になっていると仮定しました。（現在ではフォトン（光量子）と呼ばれています。）これをエネルギーの量子仮説といい、量子論の発展に大きな影響を与えています。ここに現れる比例定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ [J・s]（後にプランク定数とよばれることになる）は物理学の根幹に現れる基本定数です。

さまざまな温度におけるスペクトルは、図 2 のようになります。遠くの星の温度は、このスペクトルから決定されます。身近なところでは、非接触型の体温計は人体から発せられる赤外線とスペクトルを比較することにより測っています。

ランプやローソクは、燃焼による発熱、白熱電球はジュール熱により発熱し、炎やフィラメントの温度に対応した熱放射（黒体輻射）に従う光（電磁波）を発します。白熱電球のジュール熱は、電子の流れ（電流）と金属イオンの振動との衝突によって生じる「摩擦」熱でエネルギーは大きくロスします。また、白熱電球（麦球）のフィラメントに光を当てても電流は流れません。

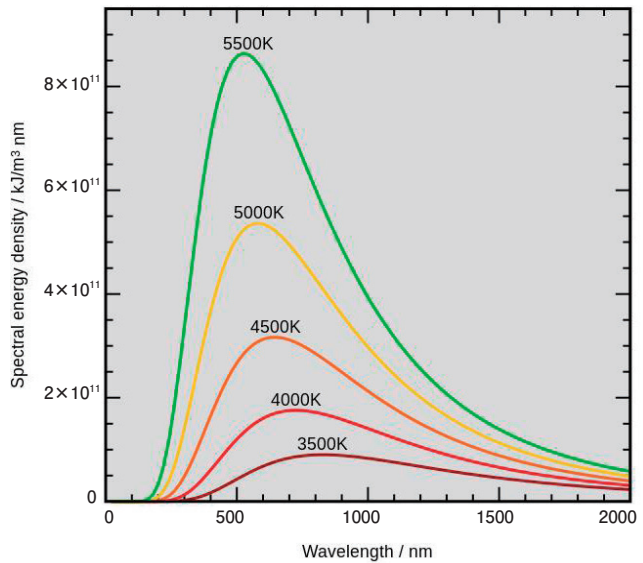


図 2 黒体輻射のエネルギースペクトル

＜電子のエネルギー状態の変化による発光＞ ー ルミネッセンスー

光（電磁波）を発する現象は、前項で説明した熱放射による発光と、電子のエネルギー状態の変化による発光に大別されます。後者は、電磁波、放射線や電氣的エネルギーなどにより、物質中の電子が高いエネルギー状態となった後、元の状態に戻る際のエネルギーを電磁波（光）として放出する現象で、ルミネッセンスといいます。以下、この仕組みについて簡単に説明します。

原子は、素電荷の原子番号倍の陽電荷をもつ原子核の周りを原子番号の数の電子が運動しています。このときそれぞれの電子は決まった不連続な（量子化された）エネルギーの値（エネルギー準位）しかとることができません（図 3b）。

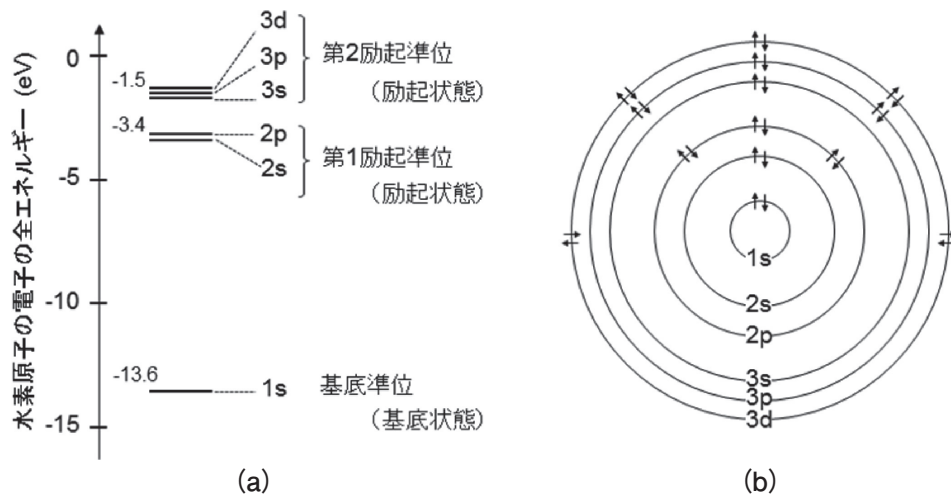


図 3 (a) 水素原子のエネルギー準位 (b) 元素の種々の軌道への電子配置の模式的軌道

このエネルギー準位は量子力学によって決定されますが、高校物理の範囲では、ボーアの量子化条件、すなわち、円軌道の周長が電子波の波長の整数倍になる軌道のみが許される（ $2\pi r = n\lambda = nh/p$ ）という条件（図 4）とクーロン力と遠心力の釣り合い条件から求められます。

最もエネルギー準位が低い（安定な状態）を基底状態と呼び、外部からエネルギーを受け取り、高いエネルギー準位に電子が移動（遷移という）した状態を励起状態と呼びます。励起した電子が元の状態に戻るとき、そのエネルギー差に相当する光（電磁波）を放出するのです。（図 5）

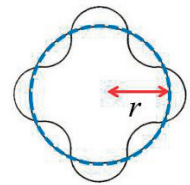


図 4 量子化条件

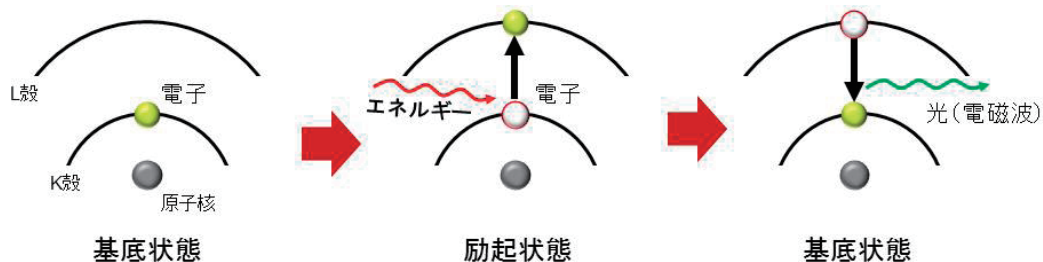


図 5 光(電磁波)の放出

<蛍光灯の発光の仕組み>

この競技では用いていませんが、現在広く利用されている蛍光灯の発光原理にも触れておきます。

蛍光灯の基本構造は、水銀の蒸気を封入したガラス管の両端にそれぞれ陽、陰電極を取り付けたものです。陰極に電流を流す

と陰極フィラメントから大量の熱電子が放出されます。さらに、陰極、陽極の間に高電圧を加えることで放電（アーク放電）が起きます。放電で流れている電子が封入された水銀原子の外郭電子に衝突し、エネルギーを与えることにより水銀原子の電子をより高いエネルギー準位に励起します。励起された電子が元のエネルギー準位に戻るとき、そのエネルギー差 ΔE に相当するエネルギーを持つ光（光量子）を発生させます。

$\Delta E = h\nu$ より発生する光の振動数が決まり、その光は紫外線（波長が 10～400 nm の目では見えない電磁波）になります。通常の蛍光灯ではガラス管の内側には蛍光物質が塗布してあり、発生した紫外線が蛍光物質にあたり、蛍光物質が可視光（波長がおよそ 380 nm～770 nm の電磁波）を発生します。誘蛾灯やブラックライトは同じ構造で蛍光物質や使用しているガラスが異なるものです。

熱電子と水銀原子（の外郭電子）との衝突、蛍光物質による紫外線の可視光への変換などでエネルギーのロスが発生し、熱として損失します。また、構造の複雑さもありますが、蛍光灯に光を当てても逆の過程をたどり電流が生じることはありません。

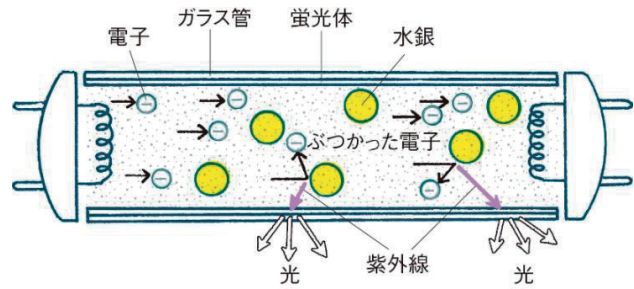


図6 蛍光灯の発光原理

<ダイオード（pn 接合半導体）について>

LED の構造は問題文で記述してある通りです。この構造からどのように光が発生するのかを説明します。LED の発光も電氣的に電子を励起し、励起された電子が元の状態に戻るときに光を発するという点では蛍光灯と同じです。ただ、全ての過程が半導体内で起こり、また、直接必要な波長の光を発光させることができるため高効率な発光が可能です。

以下に発光の原理を説明しますが、それを理解するためには半導体内の電子のエネルギー状態について基本的な理解が必要となります。

ここでは、固体中の電子状態について説明します。

／固体中の電子の状態／

原子が単独で存在している場合には輝線、暗線スペクトルに見られるように、電子はエネルギー

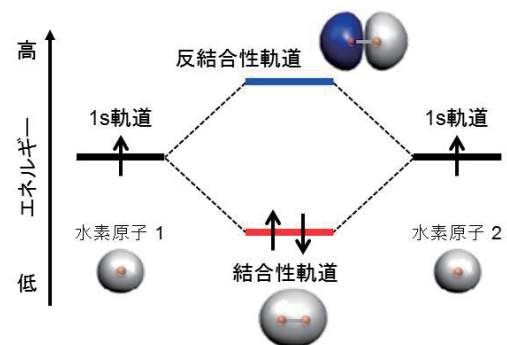


図7 水素原子の結合性・反結合性軌道のエネルギー準位

準位のみの値を取ります。しかし、複数の原子が集まり、接近し、それぞれの電子が混ざり合う（軌道、電子雲、波動関数が重なる）ようになると、そのエネルギー準位にある電子がどちらの原子核に束縛されているのか区別がつかなくなり、新たな電子状態が生じます。このとき、2つの水素原子の電子状態が混成して、元の1s軌道よりもエネルギーの低い結合軌道とエネルギーが高い反結合軌道の2つのエネルギー準位を新たに形成します。すなわち、水素原子が集まると1s軌道は2つのエネルギー準位に分裂するのです。

単独の原子では1つのエネルギー準位であったものが、結晶構造を持つ固体のように同種の原子がアボガドロ数のレベルで集まった場合、集まった原子の数だけのエネルギー準位に分裂するため、ほとんど連続的な幅を持ったエネルギー準位の集合（帯、バンド）を形成します。これをエネルギーバンド（許容帯）と呼び、元々、エネルギー準位の間だった部分をバンドギャップ（禁止帯）と呼びます。原子間距離が変化すると原子のエネルギー準位からバンド構造に変化していく様子を、金属Cu結晶を例に図8に示します

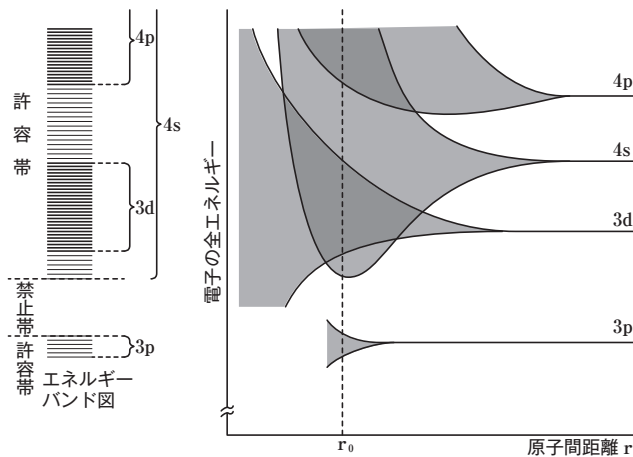


図8 金属Cu結晶のエネルギーバンドの原子間距離による変化
 r_0 は実際のCu結晶の原子間隔

／シリコン結晶の電子の状態／

次に、半導体に使われるシリコンについて考えていきましょう。

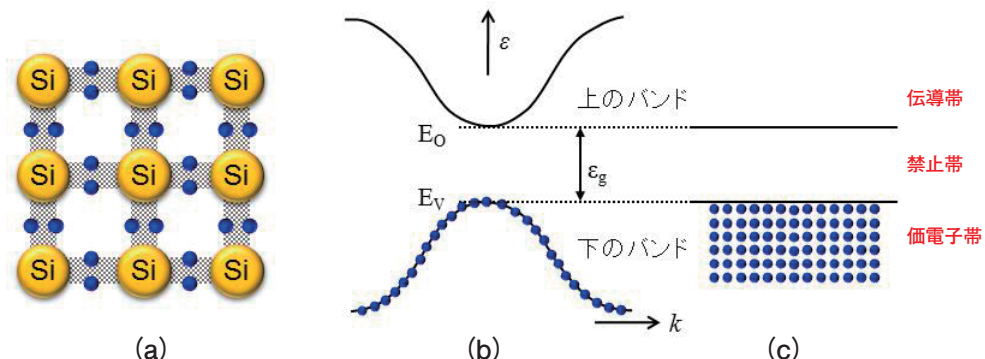


図9 シリコンの結合の様子を2次元的に表した図とバンド構造
(実際にはシリコンは正四面体の重心から各頂点の向きに結合を持つ)

結晶内には非常に多くの電子が存在していますが、パウリの排他律、フントの法則に従い、エネルギーの低い状態から電子が詰まっていきます。絶対0度において、もっともエネルギ

一の高い電子の持つエネルギーをフェルミエネルギー E_F といいます。フェルミエネルギー E_F とバンドギャップとの関係でその物質の性質が大きく変わります。

フェルミエネルギーがバンド内にある場合、すなわち、 $E_F < E_V$ もしくは $E_F > E_0$ の場合、バンドギャップの直上のエネルギーバンドに空き準位があり、電場をかけると電子の状態が変わり、価電子がそのまま伝導電子（自由電子）として振る舞うため、導体（金属）として振る舞います。そういう意味で、 E_0 のすぐ上のエネルギーバンドを伝導帯と呼びます。

フェルミエネルギーがバンドギャップ内にある場合、すなわち、 $E_V < E_F < E_0$ の場合、 E_V より下の電子状態は全て電子に占有されており、電場をかけても電子の状態を変えることができません。このような状態の物質を絶縁体もしくは不導体と言います。

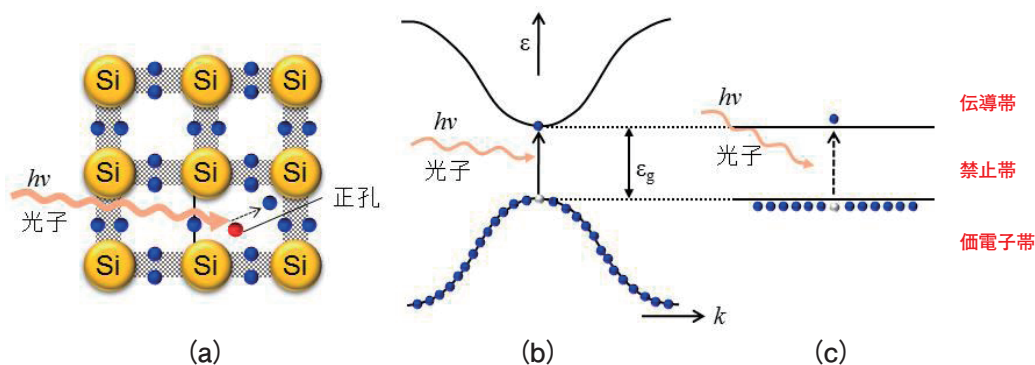


図 10 光により 1 つの電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔が発生する様子

絶縁体の中で禁止帯のエネルギーギャップの幅がおよそ 2eV 以下で狭い場合、絶対 0 度では絶縁体であるが、有限温度では熱により電子が伝導バンドに励起され、電子が流れられるようになります。しかし、室温では伝導バンドにある電子の密度は導体に比べ圧倒的に小さく、導電率は導体と絶縁体の中間の値を示します。このような物質を半導体、特に不純物を含まないものを真性半導体と呼びます。

真性半導体では絶対 0 度バンドギャップ直下のバンド（価電子帯）のエネルギー状態は電子により占有されています（シリコンの場合の模式図を上に示します）が、価電子帯の電子に十分なエネルギーを持つ光が当たりエネルギーが加えられると伝導バンドへ励起されます。

また、温度が上がると熱的に励起されます。励起された電子は伝導バンドにおいて自由電子のように振る舞います。他方、価電子帯には電子が抜けた「穴」（図 10(c) の○）が残ります。空いた穴の状態には別の電子が入れますが、その穴に電子が入ると、入った電子の元の状態に穴が開くことになります。この「穴」はあたかも正の電荷を持った電子のように振る舞います。これを正孔（ホール）と呼びます。この状況で電場をかけると、電子と正孔は電場に対し逆方向に運動するので、伝導帯の電子だけでなく、価電子帯の正孔も電気伝導に寄与します。

／ n 型半導体と p 型半導体 ／

真性半導体は Si や Ge など単一の元素からなる元素半導体と GaAs などの化合物からなる化合物半導体に大別できますが、元素半導体に極微量の基の元素とは価数の異なる元素（不純物）を入れる（ドーピング）ことにより、電気的性質を劇的に変えることができます。不純物をドーピングした半導体を不純物半導体と言います。

例えば、4 価の Si に V 族 5 価のヒ素（As）をドーピングすると、Si と As が入れ替り、入れ替った As 原子では価電子が 1 個余ることになります（図 11 (a), (b)）。この余った電子は As イオンに束縛された状態ですが、わずかなエネルギーで容易に伝導帯に励起され、伝導に寄与します（図 10(c)）。4 価の半導体内の 5 価の不純物は伝導帯に電子を供給するのでドナー（donor）、供給する電子のエネルギーをドナー準位（donor level）と呼びます。このような半導体を n 型（不純物）半導体と言います。

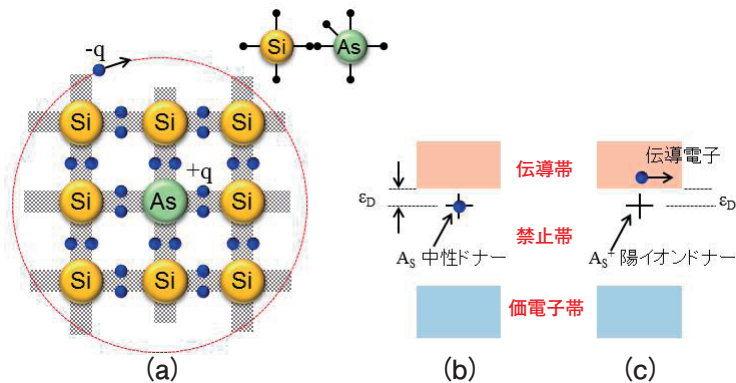


図 11 Si に As をドーピングしたときの結合(電子)の様子とエネルギー状態

Si に III 族 3 価のホウ素（B）をドーピングすると、Si と B が入れ替り、入れ替った B 原子では価電子が 1 個不足します（図 12(a)）。この不足した電子のところが正孔となります（図 12(b)）。価電子帯の電子がわずかなエネルギーで励起され、この正孔を埋めると、価電子帯には新たな正孔が発生します。すなわち、4 価の半導体内の 3 価の不純物は価電子帯から電子を受け取り、正孔を発生させるので、アクセプター（acceptor）と呼びます。この不純物が価電子帯のわずかに上に形成する準位をアクセプター準位（acceptor level）と言います。

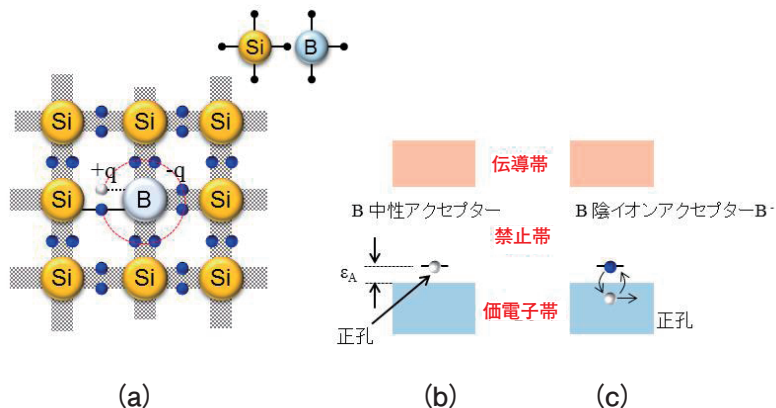


図 12 Si に B をドーピングしたときの結合(電子)の様子とエネルギー状態

／ pn 接合を持つ半導体（ダイオード） ／

新奇でより有用な電気的特性を得るために、異なる金属、金属と半導体、異なる半導体、半導体と絶縁体など異なる電気的特性を持った物質を原子レベルで接合させることが考えられます。接合させる物質の組み合わせにより、様々な素子（デバイス）を設計、作製することができます。ここでは、LED に関連する pn 接合について説明します。

pn 接合は、例えば、Si を結晶成長させる際にドーピングする添加不純物を急に切り替えることにより実現します。

接合前の p 型、n 型半導体の電子状態を図 13(a) に示します。価電子帯の頂上をエネルギーの基準にとり ($\varepsilon_V=0$)、p 型、n 型のフェルミエネルギーをそれぞれ ε_{Fp} 、 ε_{Fn} とすると、接合前のフェルミエネルギーの差は $\varepsilon_{Fn}-\varepsilon_{Fp}$ となります。pn 接合では、エネルギーの高い n 型側の伝導帯の電子が p 型内に拡散し、 ε_{Fp} と ε_{Fn} が等しくなったところで釣り合った状態（熱平衡状態という）になります（図 13(b), (c), (d)）。

この状態は n 型側から見ると接合部に電気的な障壁あるように見えます（図 13(b) pn 接合の電子状態）。この時、フェルミエネルギーは一定です。この障壁の電位（拡散電位）の大きさは電子の電荷の絶対値を e として、

$$eV_d = \varepsilon_{Fn} - \varepsilon_{Fp} \quad \cdots \cdots ①$$

と与えられます。平衡状態では、この構造的に内包された電位差 V_d が作る電場により、n 型から p 型への電子の流れが弱められ、p 型から n 型への拡散による電子の流れと釣り合っています。この状況での電荷の空間分布は図 13(c) pn 接合部のエネルギー障壁と電荷の分布の模式図、図 13(d) 接合部付近の電荷密度の空間分布のようになります。

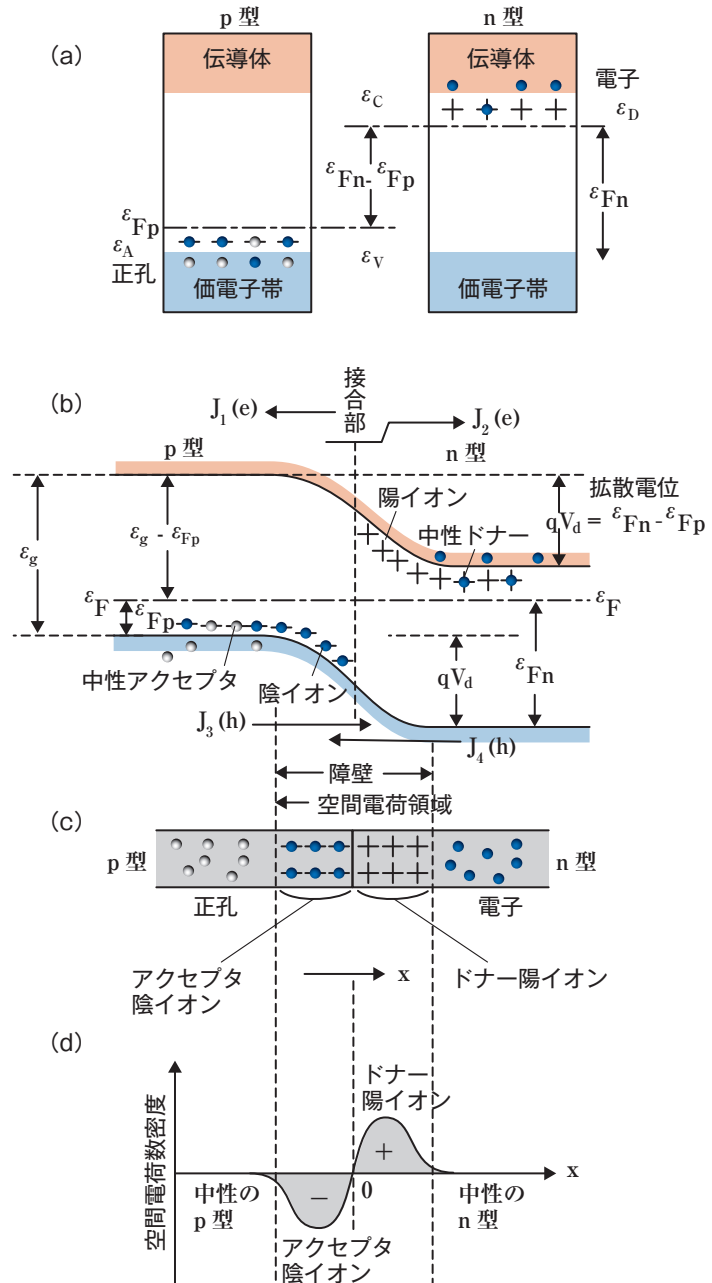


図 13 pn 接合

／ pn 接合による整流作用／

前述のように、pn 接合を持つ半導体では、クーロン力による電流と拡散電流が釣り合っているため、トータルで流れる電流はゼロになります。ここで、半導体に拡散電位とは逆方向の電位差を外から与えると、障壁の高さがその分低くなり、p 型から n 型に電流が流れるようになります。一方、拡散電位と同じ方向の電位差を外から与えても、電流は流れません。すなわち、pn 接合は整流作用を持つことが分かります。このように、一方向にしか電流を流さない電子素子をダイオードと呼びます。

／ LED の発光の仕組み／

pn 接合に外部から電圧 (p 側+) をかけると、電極から半導体に注入された伝導帯の電子と価電子帯の正孔は、pn 接合部付近で前頁①で示した障壁 (拡散電圧) を超えて再結合します。再結合時におよそバンドギャップに相当するエネルギーが電磁波として放出されます。通常の pn 接合を持ったダイオードでも電子と正孔の再結合は起こっていますが、その際発生する電磁波は、結局は熱として散逸します。

発生する電磁波の波長が可視光の範囲に入るバンドギャップになるように材料を工夫し、発生した光が材料に反射、吸収されないような構造にすれば、効率のよい発光素子 (デバイス) が作れます。そのように、開発されたものが発光ダイオード、LED です。現在、LED は赤外線領域から可視光線領域、紫外線領域まで様々な波長の電磁波を発生することができます。

LED の発光は、電子 (と正孔) の持つエネルギーを直接、光エネルギーに変換することで起こり、熱や (衝突など) 力学的運動の介在を必要としません。そのため、白熱電球や蛍光灯とは違って、逆の過程 (光→電子の運動) をたどり電流が生じ、LED (pn 接合部) に光を当てると起電力を得ることができます。

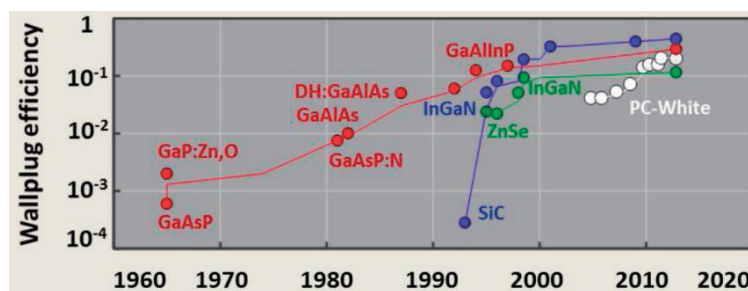


図 14 LED の研究の発展の歴史

https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/advanced-physicsprize2014.pdf

／ pn 接合による発電の仕組み／

LED では電子と正孔が再結合して光を出し、自由電子と自由な正孔は消滅します。これとは逆に価電子帯の電子が光を吸収し、伝導帯に励起され、自由電子と自由正孔を生成する過程も可能です。

価電子帯の電子に光があたると電子は光のエネルギーを吸収します。しかし、半導体中ではバンドギャップの上の状態しか空きがありませんから、電子がその状態に移ろうとすると、光から少なくともバンドギャップ ε_g に相当するエネルギーを供給されないと電子は励起されず、何も起こりません。光から電子にエネルギーを与える過程は基本的にはフォトン（光量子、光子）1 個と電子 1 個との相互作用になります。1 つの電子が連続的に 2 つ、3 つ、複数個のフォトンからエネルギーをもらうことはありません。したがって、1 個のフォトンが少なくともバンドギャップに相当するエネルギーを持っていないと電子は伝導帯に励起されることはありません。

したがって、光の振動数 ν は、 $\nu \geq \varepsilon_g/h$ である必要があります。照射光がこの条件を満たすと、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、価電子帯に正孔を生成します。これを基礎吸収（真性吸収）といい、励起に必要な最小のエネルギー $h\nu_0 = \varepsilon_g$ を吸収端と言います。

何も構造を持たない半導体でも光による電子の励起は起こり、電子—正孔対は生成していますが、ほっておくとそのまま再結合してしまいます。バンドに傾斜がなければ、外部から電圧をかけたそれらを取り出す必要があります。しかし、pn 接合の接合部にはバンドの傾斜があるので、外部から電圧をかけることなく電子と正孔を取り出すことができます。これを光起電力効果と言います。特に、この目的に特化した pn 接合を持つ素子を光ダイオード（フォトダイオード）と言います。また、特に、光源として太陽を利用するものを太陽電池と言います。

実際には、例えば、n 型 Si の上に p 型の層を薄く形成し、p 型の層越しに pn 接合部に光を当てます。励起された電子はバンドの傾斜を下り降り、n 型の方に流れ、正孔は傾斜をかけ上って p 型の方に流れます。両者の端子を回路に接続すると電流（光電流）が流れ、外部に取り出すことができます。この過程では光のエネルギーが直接、電気エネルギーに変換されています。

光源として用いている LED も内部の電氣的エネルギー構造は同じですから、同じ現象が起こります。発生する起電力はバンドギャップで決まりますが、受光する面積（素子の大きさ）が極めて小さいため、発生させる電流量は極めて小さく、実用的ではありません。

実技競技の会場で演示実験を行ったように、赤・黄・緑・青の各 LED を 4 個並列につなぐと、携帯用太陽電池式の電卓を動かすことができます。



図 15 LED で電卓を動かそう

＜蓄光シートの発光の仕組み＞

ルミネッセンスについてはすでに触れましたが、その中で特に光によって電子が励起され、発光する現象をフォトルミネッセンスと呼びます。

励起された電子が単位時間あたりに光を発して元の状態に戻る数は、励起されている電子の数に比例します。そのため、励起された電子の数は指数関数的に減少し、発光の強度も指数関数的に減少します。この現象は、体内に取り込まれた医薬品が代謝される現象、放射性物質が放射線を放出する現象と数理的には同じです。

一般の分子では、励起電子の寿命（電子が励起状態にある平均の時間）は $10^{-10} \sim 10^{-3}$ 秒と非常に短いため、発光の減衰を目視することは困難です。しかし、蓄光塗料（夜光塗料）など「蛍光体」には、励起状態の寿命の長い物質が用いられています。ルミネッセンスは励起状態の寿命、すなわち発光の継続時間により、短いものを蛍光、長く残光するものを燐光とよばれています。

現象的（巨視的）には、発光の継続時間で区別されますが、微視的には、電子のスピン（自転（右回り、左回り）に相当する自由度の物理量）が関連します。蛍光と燐光の過程の骨子は、以下のように説明できます。

分子の中で、電子が詰まっている（占有している）最もエネルギーの高い分子軌道を最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO）と呼び、電子が詰まって（占有して）いない（空の）最もエネルギーの低い分子軌道を最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO）と呼びます。HOMO にはアップスピン（↑）、ダウンスピン（↓）の電子 1 個ずつ存在します。フォトルミネッセンスでは、HOMO と LUMO のエネルギー差（HOMO-LUMO エネルギーギャップという）に相当するエネルギーを光から吸収すると、HOMO を占める電子 1 個（図 14 ではアップスピンの電子）が LUMO に励起されます。この励起においてはスピンの状態は変化しません。LUMO に励起された電子がそのまま HOMO に戻る場合の発光が蛍光です。この過程の速度は速く、寿命は短く、一般に 10^{-8} 秒以下です。

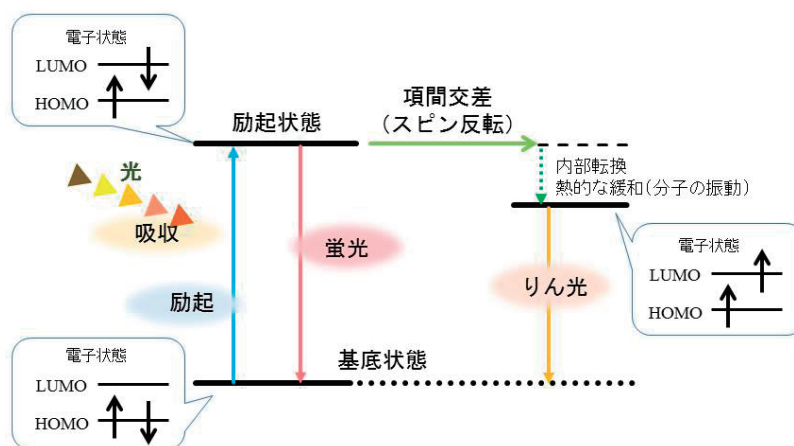


図 16 蛍光・りん光の原理

HOMO から LUMO への励起後、電子スピンと軌道運動の結合（スピン軌道相互作用）によるスピン反転が起こることがあります。これを項間交差と言います。重い原子（ヨウ素や臭素など）を含む分子では、分子でのスピン軌道相互作用が大きく、スピンの変化が起こり易くなります。これにより、HOMO と LUMO にあるスピン状態（向き）が同じになります。その後、分子内部の振動によりエネルギーの熱緩和が起こり、少し低い励起状態に移ります。この状態から、元の状態に遷移するためにはもう一度、項間交差によりスピンが反転する必要があるため、この過程は遅く、励起状態の寿命は長くなります。この発光をりん光と呼びます。絶縁体の板にりん光体を塗布し、これに電圧をかけて発光させるものを電界発光（エレクトロルミネセンス，EL）と言います。りん光体が有機物であれば、ディスプレイや面発光の照明に用いられている有機 EL です。

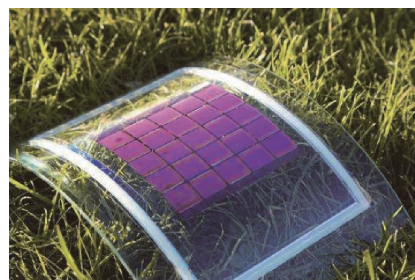


図 17 有機 EL

Phys.org – News and Articles on
Science and Technology

参考文献：『物性科学』坂田 亮 著（培風館）