

# Z LED so osvetlili svet – Nobelova nagrada za fiziko v letu 2014

Milenko Stiplovšek  
Zavod RS za šolstvo

## Povzetek

Članek opisuje vložene napore in težave, ki jih je bilo treba premagati pri iskanju postopka za izdelavo svetlečih diod (LED), ki sevajo modro svetlobo. Predvsem govori o pristopih, ki so jih uporabili Nobelovi nagrajenci za fiziko v letu 2014 in z njimi uspeli premagati težave, ki so mnoge raziskovalce odvrnile od nadaljevanja raziskovalnega dela na področju izdelave modrih svetlečih diod s pomočjo kristala GaN – galijevega nitrida. Opisane so možnosti uporabe svetlečih diod, ki sevajo modro in UV-svetlobo.

## Abstract

The article describes the efforts invested and the problems which had to be overcome when searching for a procedure for manufacturing LEDs that emit a blue light. It discusses above all the approaches employed by the winners of the Nobel Prize in Physics 2014, with which they succeeded in overcoming the problems that had discouraged many researchers from continuing their research into the manufacture of blue LEDs using the GaN – gallium nitride crystal. It describes the possibilities of using LEDs that emit blue and UV light.

## Objava Nobelove nagrade za fiziko v letu 2014

Kraljeva švedska akademija znanosti je določila, da Nobelovo nagrado za fiziko v letu 2014 prejmejo Isamu Akasaki, Hiroshi Amano in Shuji Nakamura za odkritje učinkovitih svetlečih diod, ki sevajo modro svetlobo in so omogočile izdelavo svetlih in varčnih virov bele svetlobe. Nagrada se med nagrajence razdeli enakovredno.

## Pomen odkritja

Ko so Isamu Akasaki, Hiroshi Amano in Shuji Nakamura iz svojih polprevodnikov leta 1990 uspeli pridobiti dovolj velik tok fotonov modre svetlobe, so preoblikovali temelje na področju tehnologij, povezanih z osvetljevanjem. S temi fotoni je mogoče vzbujati atome v fluorescenčni plasti, ki nato sevajo fotone drugih barv, potrebnih za sestavo bele svetlobe.

Isti princip je uporabljen tudi v sijalkah oz. fluorescenčnih ceveh, le da so tam izvor fotonov s kratko

valovno dolžino vzbujeni atomi v pari živega srebra. Vzbujeni atomi v fluorescenčnem premazu na notranji strani cevi izsevajo različne fotone, potrebne za sestavo bele svetlobe.

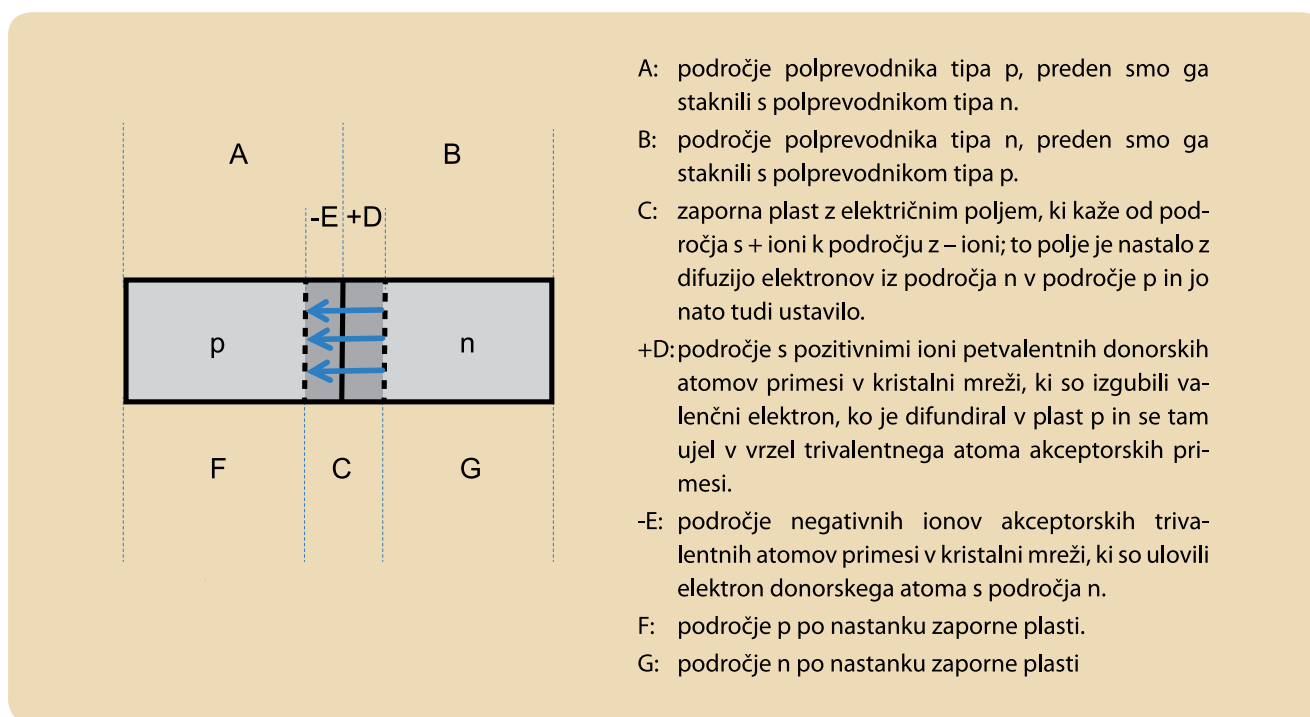
Bistvena razlika med obema sistemoma je v izkoristku – pri diodah se v izsevano vidno svetlobo spremeni znatno večji del vložene energije kot pri sijalkah (in seveda še bistveno večji del kot pri žarnicah z žarilno nitko). Diodi so tudi prijaznejše do okolja, saj ne vsebujejo živega srebra, njihova povprečna življenjska doba pa je običajno  $10^5$  ur, kar je približno desetkrat več od običajne življenjske dobe fluorescentnih cevi. S tem se zmanjšata poraba materiala in količina odpadkov, povezana s proizvodnjo svetil. Potrebe po osvetljevanju predstavljajo približno četrtnino porabe električne energije v svetu. Uporaba LED-svetil za osvetljevanje bo tako z zmanjšanjem porabe energije in materiala za te namene gotovo pripomogla k ohranjanju virov, ki jih imamo na voljo na Zemlji.

## Nekaj fizike in zgodovine

Svetleča dioda (angl. *light-emitting diode*, LED) je, kot ime pove, dioda. Vendar njen osnovni namen ni ločevanje med tokom, ki ga prepušča v prevodni smeri, in tokom, ki ga ne prepušča v zaporni smeri, kar je običajna funkcija diod v vezjih. Z nje-no zgradbo želimo doseči, da bo medtem, ko teče skozi tok, oddajala čim več svetlobe.

Vsaka dioda ima polprevodnik tipa p, kjer so gibljivi nosilci naboja pozitivne vrzeli – primanjkljaji elektronov v elektronski ovojnici akceptorskih trivalentnih atomov primesi v kristalu polprevodnika – in polprevodnik tipa n, kjer so gibljivi nosilci naboja »odvečni« negativni elektroni iz elektronske ovojnice donorskih petvalentnih atomov primesi v kristalu polprevodnika. Vgrajevanje donorskih in akceptorskih atomov v kristal polprevodnika imenujemo do-

piranje. Ko staknemo polprevodnika tipa n in p, se na njunem spoju ustvari zaporna plast z električnim poljem (slika 1). To povzroči, da dioda prevaja električni tok le, če priključimo pozitivni pol vira napetosti na diodo tam, kjer je polprevodnik tipa p, in negativni pol tam, kjer je polprevodnik tipa n, in pri napetostih, ki so večje od razlike električnih potencialov, ki ustvarja polje v zaporni plasti. Ko priključka vira napetosti na diodo med seboj zamenjamo (diodo priključimo v zaporni smeri), teče skozi tok, ki je zanemarljivo majhen. Če napetost, priključeno v zaporni smeri, zelo povečamo, lahko povzročimo ionizacijo, kar uporabljamo za stabilizacijo napetosti z diodami zener. Tok skozi diodo ni premo sorazmeren z napetostjo na diodi, zato pravimo, da je dioda nelinearen element [1] [2] [3].



**Slika 1:** Shematski prikaz zgradbe polprevodniške diode in opis nastanka zaporne plasti.

Svetloba nastane v diodi takrat, ko teče skozi tok in se elektroni in vrzeli rekombinirajo v zaporni plasti (slika 2). Pri rekombinaciji sproščena energija je dokaj točno določena, zato svetleče diode sevajo enobarvno svetlobo. Energija, ki se sprosti, in s tem valovna dolžina nastale svetlobe sta v celoti odvisni od uporabljenih polprevodniških materialov.

Prvo poročilo o svetlobi, izsevani iz polprevodnikov, je že leta 1907 objavil Henry J. Round, sodelavec Guglielma Marconija. V dvajsetih in tridesetih letih

20. stoletja se je v takratni Sovjetski zvezi s pojavom podrobneje ukvarjal Oleg V. Losev, vendar v tistem času znanja, s katerim bi Round in Losev lahko zares razumela dogajanje pri nastanku svetlobe v polprevodnikih, ni bilo. Za to, da smo znali s teorijo podpreti opis elektroluminiscence, je moralo miniti še nekaj desetletij.

Razumevanje dogajanja v polprevodnikih in v spoju p-n je napredovalo v letih okoli leta 1940, kar je leta 1947 privedlo do odkritja tranzistorja v laboratoriji

jih podjetja Bell Telephone v ZDA (Shockley, Bardeen in Brattain so za to odkritje prejeli Nobelovo nagrado leta 1956). Svetleče diode, ki oddajajo rdečo svetlobo, so bile odkrite na koncu petdesetih let prejšnjega stoletja. Uporabljane so bile npr. v digitalnih urah in kalkulatorjih ali kot indikatorji stanja vključeno/izključeno v mnogih različnih aparatih. Tudi svetleče diode, ki oddajajo zeleno svetlobo, so na voljo skoraj pol stoletja. Takoj pa je bilo očitno, da bodo za oddajanje bele svetlobe potrebne svetleče diode, ki oddajajo modro ali ultravijolično svetlobo. Brez uspeha so jih tri desetletja poskušali izdelati v mnogih laboratorijih, čeprav se je v raziskave na tem področju vlagalo veliko. Jasno je bilo, da bi uspeh na tem raziskovalnem področju prinesel pomembno uporabnost odkritja v industriji. Isamu Akasaki, Hiroshi Amano in Shuji Nakamura, dobitniki No-

belove nagrade za fiziko v letu 2014, so bili uspešni na področju, kjer je mnogim spodletelo.

## Težave in skrivnost uspeha

Če želimo, da se pri rekombinaciji elektronov in vrzeli v svetleči diodi izsevajo fotoni modre svetlobe z valovno dolžino pod 480 nm, mora biti za to na voljo energija, ki je večja od 2,6 eV. To pomeni, da bo izsevanje modre svetlobe možno z rekombinacijo elektronov in vrzeli le v polprevodnikih, ki bodo imeli energijsko razliko med stanji elektronov v prevodnem pasu in stanji vrzeli v valenčnem pasu – energijsko režo – nad 2,6 eV! svojem predavanju Kraljevi švedski akademiji znanosti po prejemu Nobelove nagrade. Primerjavo lahko vidimo v spodnji tabeli.

**Tabela 1:** Primerjava lastnosti ZnSe in GaN ter ugotovitev nanju vezanih raziskav v letih od 1960 do 1980, ki jo je podal Isamu Akasaki v svojem predavanju na Kraljevi švedski akademiji znanosti po prejemu Nobelove nagrade (po [1] povzel M. Stiplovšek).

	ZnSe	GaN
Energijska reža	2,7 eV	3,4 eV
Vzgoja kristala	Enostavna	Zelo zahtevna
Osnova za vzgojo kristala	GaAs	Safir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Nepравilnosti v kristalni mreži	0,26 %	16 %
Spoj p-n (od 1960 do 1980)	Ni realiziran	Ni realiziran
Število raziskovalcev	Mnogo	Malo
Mehanska in kemična stabilnost	Nizka	Visoka

Isamu Akasaki se je leta 1973 v raziskovalnem inštitutu Matsushita Research Institute Tokyo (MIRT) v Tokiu odločil za raziskovanje GaN, ker ima večjo energijsko režo in ker ni strupen. Leta 1981 je sprejel profesuro na univerzi v Nagoji in nadaljeval delo v sodelovanju s Hiroshijem Amanom in preostali mi sodelavci. Shuji Nakamura se je začel ukvarjati z razvojem modre svetleče diode v družbi Nichia Chemical Corporation na Japonskem, kjer se je zaposlil leta 1979. Leta 1993 je na osnovi njegovih odkritij, s katerimi je nadgradil delo skupine Isamuja Akasakija, stekla industrijska proizvodnja svetlečih diod z GaN, ki so oddajale belo svetlobo. Od leta 1999 dela v Kaliforniji na univerzi Santa Barbara.

Da zraste lep kristal diamanta, je potreben tlak  $52 \cdot 10^8$  Pa (52 000 atm) in temperatura 1200 °C, za

rast kristalov GaN pa je potreben tlak  $45 \cdot 10^8$  Pa (45 000 atm) in temperatura 2530 °C. Kot osnovo, na kateri prične rasti kristal GaN, lahko uporabimo safir, čeprav ima ta drugačno kristalno mrežo. Da dobimo polprevodnik tipa n, ga lahko dopiramo npr. s silicijem, za polprevodnik tipa p se lahko kot primes uporabi magnezij. Žal uporaba primesi zelo vpliva na rast kristala, ki zato postane krhek. Velja tudi, da nepravilnosti v kristalni strukturi GaN privedejo do dobre gibljivosti elektronov v njem, tako da lahko rečemo, da je kristal GaN naravni polprevodnik tipa n.

V Philipsovih raziskovalnih laboratorijih so se začeli resno ukvarjati z novo tehnologijo osvetljevanja na osnovi GaN že ob koncu 50-ih let prejšnjega stoletja. Vendar je bilo v tistem času zelo težko doseči rast kristalov GaN. Uspeli so pridelati le majhne

kristale, ki so tvorili prah in v katerih ni bilo mogoče ustvariti spoja p-n. Zato so delo z GaN opustili in se osredotočili na delo z GaP in na izdelavo svetlečih diod, ki sevajo zeleno svetlobo.

Vzgoja večjih kristalov GaN je bila omogočena s tehniko HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) ob koncu 60-ih let prejšnjega stoletja. Številni laboratoriji v ZDA, na Japonskem in v Evropi so preučevali različne pristope, ki bi omogočili rast ustreznih kristalov GaN in njihovo dopiranje za izdelavo modrih svetlečih diod. Toda težave so bile nepremostljive. Ni bilo mogoče doseči potrebne gladkosti površine kristala. Kristal, ki je rasel s pomočjo HVPE, je bil onesnažen s kovinskimi nečistočami. Na akceptorske atome, ki so bili vgrajeni v polprevodnik tipa p, se je vezal vodik in jih naredil neaktivne, a vpliva vodika takrat še niso razumeli. Ker ni bilo napredka, so mnogi raziskave na tem področju ustavili. Ko so leta 1989 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano in sodelavci predstavili prvo modro svetlečo diodo s kristalom GaN, se je več kot 99 % raziskovalcev ukvarjalo z rastjo in dopiranjem kristalov ZnSe na osnovi iz GaAs in manj kot 1 % kristali GaN na osnovi iz safirja ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Do uspeha pri izdelavi modre svetleče diode na osnovi GaN je pripomoglo več prelomnih odkritij na področju poznavanja lastnosti snovi, izgradnje kristalov, izdelave polprevodniških heterostruktur in odvajanja nastale svetlobe iz polprevodnikov, ki so jih nagrajenci uspešno uporabili pri svojem delu. Seveda pa so k odkritjem drugih dodali tudi svoja.

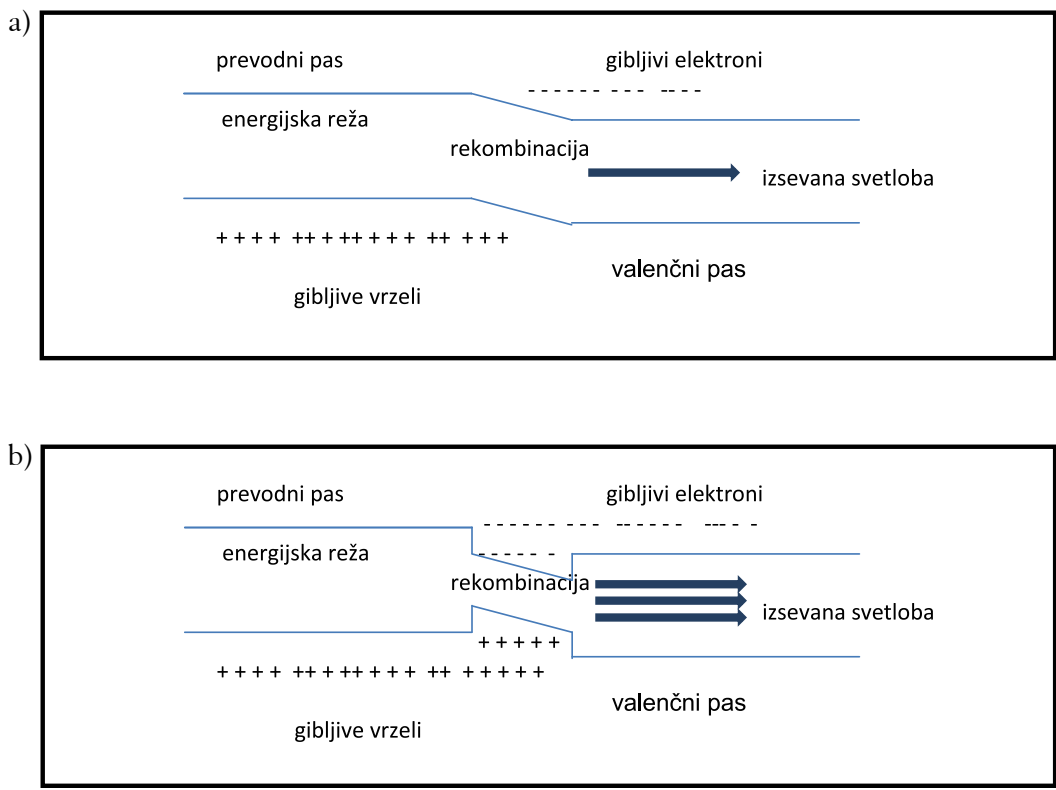
V 70-ih letih sta bili razviti dve novi tehniki vzgoje kristalov – MBE (Molecular Beam Epitaxy) in MOVPE – (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy). Vendar je skupina, ki jo je vodil Akasaki in v kateri je ob sodelavcih zelo uspešno delal tudi Amano, uspela šele leta 1986 s pomočjo tehnike MOVPE narediti kristale GaN, ki so bili dovolj kakovostni in imeli tudi dovolj dobre optične lastnosti. Uspeh je bil rezultat velikega števila poskusov in opazovanj, na osnovi katerih so prišli do naslednjega postopka: na osnovo iz safirja so najprej nanesli tanko (30 nm) plast AlN (aluminijevega nitrida) s polikristalinsko strukturo pri temperaturi 500 °C. Nato so to plast segreli do 1000 °C, pri čemer se je njena struktura preoblikovala tako, da je na njej lahko začel rasti kristal GaN, ki je sicer imel na začetku rasti veliko

nepravilnosti, a so se te potem, ko je kristal zrasel do debeline nekaj mikronov, hitro zmanjšale. Tako so dobili kristal z zelo kakovostno površino, ki je pomembna za kasnejše oblikovanje tankih večplastnih struktur v fazah razvoja modre svetleče diode, ki so sledile. To je bil prvi postopek, ki je omogočil izdelavo visokokakovostnih kristalov GaN. Shuji Nakamura je nato s svojim delom v družbi Nichita Chemical Corporation za potrebe industrijske proizvodnje modrih svetlečih diod postopek poenostavil tako, da je plast AlN na safirni osnovi zamenjal kar s tanko plastjo GaN, ki je zrastle pri nizki temperaturi.

Velik problem pri oblikovanju spoja p-n v kristalu je predstavljalo kontrolirano dopiranje kristala z akceptorji, da bi dobili polprevodnik tipa p. Ob koncu 80-ih let sta Amano in Akasaki s sodelavci opazila pomembno dejstvo: če je bil kristal GaN tipa p, dopiran s cinkom, pregledan z elektronskim mikroskopom, je po tem pregledu dioda oddajala več svetlobe kot pred njim. Podobno je veljalo, če so z magnezijem dopiran kristal GaN tipa p obstreljevali z nizkoenergijskimi elektroni. To je bil pomemben prelom na področju oblikovanja spoja p-n v kristalu GaN. Učinek obstreljevanja z elektroni je nekaj let kasneje pojasnil Nakamura s sodelavci: Akceptorji, kot sta magnezij ali cink, tvorijo z vodikom spojine in postanejo zato neaktivni. Elektronski curek disociira molekule teh spojin in s tem aktivira akceptorje. Nakamura je pokazal tudi, da lahko akceptorske atome magnezija aktiviramo celo z ustrežno termično obdelavo. Učinek vodika pri nevtralizaciji funkcije primesi v polprevodnikih iz drugih materialov je bil poznan že prej in o njem so poročali J. I. Pankove, G. F. Neumark Rothschild in drugi.

Bistven korak pri razvoju modre svetleče diode je bil napredek pri izdelavi kristala tipa p s pomočjo zlitin AlGaN in InGaN, kar je potrebno za nastanek heterospojev v diodi. Dioda s heterospoji sta na začetku 90-ih let izdelali obe raziskovalni skupini – Akasakova in Nakamurova.

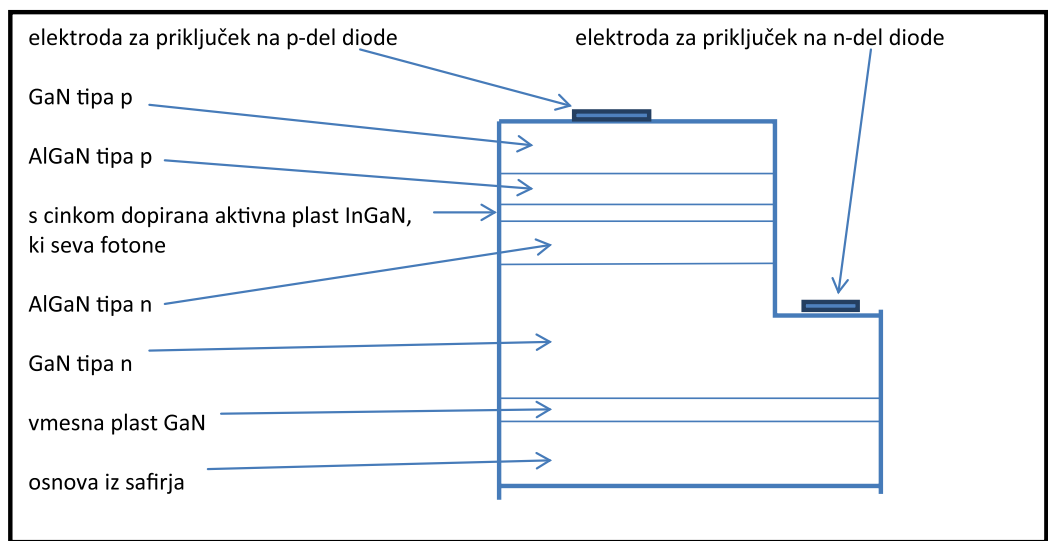
Pri razvoju infrardečih in laserskih diod se je pokazalo, da so heterospoji in kvantne jame bistveni za doseganje učinkovitosti teh diod. V takšnih strukturah so elektroni in vrzeli zbrani na majhnem področju, kjer pa rekombinacija poteka učinkoviteje in z manj izgubami kot v enojnem spoju p-n (slika 2).



V prihodnje bi lahko diode AlGaIn/GaN, ki oddajajo UV-svetlobo, uporabili tudi za prečiščevanje vode, saj ta svetloba uničuje bakterije in viruse.

**Slika 2:** Shematski prikaz pogojev za rekombinacijo v enojnem spoju p-n (a) in v dvojnem spoju heterostrukture, ki ima vmesno plast polprevodnika z manjšo energijsko režo (b).

Za večjo učinkovitost modrih svetlečih diod so Akasaki in sodelavci razvili heterostrukture na osnovi AlGaIn/GaN, medtem ko je Nakamura s sodelavci z velikim uspehom uporabljal kombinaciji InGaIn/GaN in InGaIn/AlGaIn. Prelomna na področju učinkovitosti je bila svetleča dioda z zgradbo na sliki 3, ki so jo Nakamura in sodelavci predstavili leta 1994. Dioda je sevala svetlobni tok modre svetlobe z valovno dolžino 450 nm z močjo 2,5 mW, ko je skozi tekla tok 40 mA.



**Slika 3:** Shematski prikaz zgradbe učinkovite modre svetleče diode, ki so jo leta 1994 predstavili Nakamura in sodelavci.



## Možnosti uporabe svetlečih diod, ki sevajo modro svetlobo, in posledice njihove uporabe

Tehnologija osvetljevanja je trenutno na prehodu od žarnic in fluorescentnih cevi k svetleči diodi. V tabeli 2 lahko vidimo razvoj načinov osvetljevanja in njihovo učinkovitost.

**Tabela 2:** Značilna svetila in njihova aktualnost ter učinkovitost.

Svetilo	Čas, v katerem je oz. naj bi prevladovalo	Učinkovitost pretvorbe dovedenega toka energije v izsevan svetlobni tok, ki ga vidimo
Oljenka, sveča, petrolejka	Od 4000 pr. n. š. do 19. stol.	0,1 lm/W
Žarnica	19. in 20. stoletje	16 lm/W
Fluorescentna cev	20. stoletje	70 lm/W
Svetleča dioda	21. stoletje	300 lm/W

Tehnologija osvetljevanja je trenutno na prehodu od žarnic in fluorescentnih cevi k svetleči diodi.

Bele svetleče diode, ki jih danes uporabljamo v svetilih, imajo pogosto za osnovo učinkovito modro svetlečo diodo, ki s svojo svetlobo vzbuja ustrezno razporejen fosfor v okolici spoja p-n. Ta nato izseva rumeno svetlobo, ki se skupaj z neabsorbirano modro svetlobo iz polprevodnika sestavi v belo [1] [4]. Njihova življenjska doba je  $10^5$  ur. V prihodnosti pričakujemo, da bi tribarvne svetleče diode lahko na področju učinkovitega osvetljevanja nadomestile modre svetleče diode s fosfornim premazom. Ta tehnologija bi tudi omogočila dinamično sestavljanje barv.

Že danes svetleče diode na osnovi GaN predstavljajo prevladujočo tehnologijo za osvetljevanje ozadja prikazovalnikov s tekočimi kristali v mobilnih telefonih, tablicah, prenosnikih, računalniških zaslonih, TV-ekranih itd. Dioda GaN, ki oddajajo modro in UV-svetlobo, se uporabljajo tudi v DVD-jih z visoko gostoto zapisa in so izboljšale tehnologijo arhiviranja glasbe, slik in filmov. V prihodnje bi lahko diode AlGaIn/GaN, ki oddajajo UV-svetlobo, uporabili tudi za prečiščevanje vode, saj ta svetloba uničuje bakterije in viruse. V državah s pomanjkljivim ali neobstoječim električnim omrežjem lahko električno energijo, ki jo čez dan pridobimo s pomočjo cenovno dostopnih sončnih celic, shranimo v akumulatorje in jo ponoči uporabimo za osvetljevanje z energijsko učinkovitimi svetlečimi diodami. Ponekod smo lahko celo priča neposrednemu prehodu od osvetljevanja z oljenkami k osvetljevanju z belimi svetlečimi diodami.

### Viri

- [1] »The Nobel Prize in Physics 2014«. *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/) (14. 10. 2015).
- [2] I. Kuščer et al., *Fizika za srednje šole III. del*, DZS, Ljubljana (2002).
- [3] D. C. Giancoli, *Physics principles with application*, 4<sup>th</sup> Edition, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs New Jersey, (1995).
- [4] M. Zgonik, Nobelova nagrada za fiziko 2014 in revolucija v osvetljevanju, *Obzornik za matematiko in fiziko* 6, 213–219 (2014).