



Niebieskie diody – Nagroda Nobla z fizyki w roku 2014

Jacek Nizioł

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Technologia wytwarzania diod świecących LED (ang. *light emitting diode*) znana jest od ponad półwiecza. Jest to najdoskonalsze urządzenie do zamiany energii elektrycznej na światło, gdyż proces ten odbywa się bezpośrednio. We wszystkich innych źródłach światła mają miejsce etapy pośrednie, w których część energii tracona jest w procesach niezwiązanych ze świeceniem. Na przykład w klasycznej żarówce większość dostarczanej energii zużywana jest na wytwarzanie ciepła.

By wykorzystać technologię LED do celów oświetleniowych lub do wyświetlania pełnokolorowych obrazów, należy dysponować diodą emitującą światło niebieskie. Przez pierwszych trzydzieści lat rozwoju technologii LED nie umiano pokonać istniejących trudności. Sukces w tej dziedzinie odnieśli niezależnie od siebie Isamu Akasaki z Hiroshi Amano oraz Shuji Nakamura dopiero na przełomie lat 80. i 90. XX wieku. W roku 2014 uhonorowano ich Nagrodą Nobla z fizyki za – jak to ujął w sposób nieco poetycki Komitet Noblowski – „nowe światło, które rozświetliło świat”. Wynalazek ten ma ogromne znaczenie dla ludzkości, ponieważ umożliwił skonstruowanie jasnych i energooszczędnych źródeł światła białego.



Isamu Akasaki (ur. 30.01.1929) ukończył uniwersytet w Kyoto w 1952 r. Do 1959 r. był pracownikiem Kobe Kogyo Corp. (późniejsze Fujitsu). Następnie rozpoczął pracę na uniwersytecie w Nagoji, gdzie w 1964 r. uzyskał doktorat. W tym samym roku został kierownikiem laboratorium badań podstawowych firmy Matsushita. Do pracy uniwersyteckiej powrócił w 1981 r. obejmując stanowisko profesora uniwersytetu w Nagoji. W ciągu lat 80. XX w. doskonalił technikę otrzymywania kryształów GaN, co w roku 1989 doprowadziło do skonstruowania diody LED emitującej niebieskie światło. Technologia ta nie nadawała się jednak do produkcji na skalę przemysłową. W 2004 r. został profesorem honorowym tej uczelni, a dwa lata później dla podkreślenia zasług jeden z nowych instytutów nazwano jego imieniem.



Hiroshi Amano (ur. 11.09.1960) jeszcze jako student uniwersytetu w Nagoji został członkiem grupy badawczej prof. Akasaki'ego w 1982 r. Uzyskiwał tam kolejne stopnie naukowe do doktoratu włącznie (1989). W latach 1992–2010 pracował na uniwersytecie w Meijo, gdzie w 2002 r. został profesorem. W 2010 r. powrócił do pracy na uniwersytecie w Nagoji.

Shuji Nakamura (ur. 22.05.1954). Studia w zakresie elektroniki ukończył na uniwersytecie w Tokushima w 1979 r. Następnie podjął pracę w małym przedsiębiorstwie Nichia Chemicals. W połowie lat 80. XX w. zaczęto tam produkować diody LED emitujące światło w zakresie czerwonym i podczerwonym. Ze względu na konkurencję ze strony większych firm, przedsięwzięcie to okazało się nieopłacalne. Nakamura przekonał wtedy kierownictwo, biorąc pod uwagę możliwości firmy, że sukces w dziedzinie produkcji LED można osiągnąć tylko oferując produkt niedostępny na rynku. Otrzymał na ten cel 3 miliony dolarów, które przeznaczył na roczne badania prowadzone na University of Florida w USA. Po powrocie ulepszył proces wytwarzania niebieskiej diody LED, której produkcję na skalę przemysłową rozpoczęto w 1993 r. W 1996 r. opracował pierwszy na świecie niebieski laser półprzewodnikowy, pracujący w trybie ciągłym. Cztery lata później opuścił firmę Nichia podejmując pracę jako profesor w University of California w Santa Barbara. Po długim procesie sądowym w 2004 r. uzyskał od poprzedniego pracodawcy wynagrodzenie za dokonane wynalazki.



Źródło: *Encyclopediae Britannica* – www.britannica.com, S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, „The Blue Laser Diode”, Springer, 2000.

Historia rozwoju diod LED

1907	Henry Joseph Round (Anglia), zaobserwował świecenie podczas przykładania potencjału ok. 10 V do kryształu węgliku krzemu SiC za pomocą metalowych przyłączy. Innymi słowy, była to elektroluminescencja złącza typu Schottky'ego. Jednakże brak powtarzalności spowodowany kiepską jakością dostępnych wówczas kryształów spowodował zaniechanie badań.
------	---

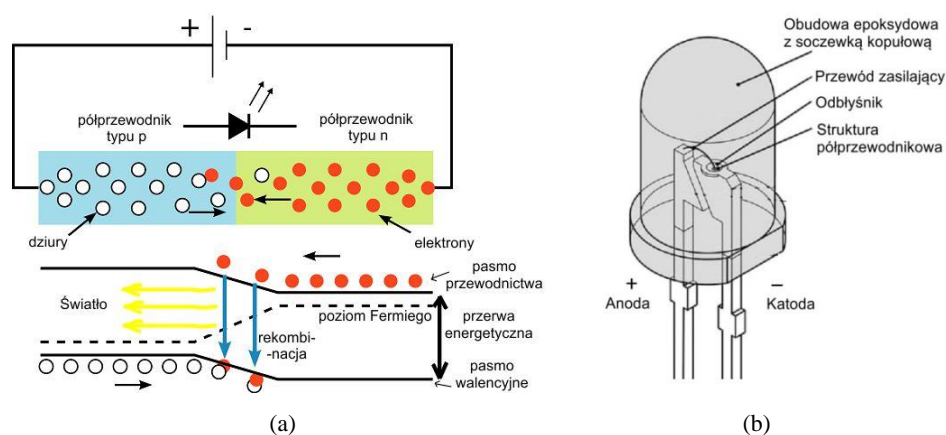
1927	Oleg Vladimirovich Losev (ZRSS) pogłębił badania złącz metal-SiC, wskazując na dużą szybkość przełączania. Jednakże mimo publikacji w czasopismach międzynarodowych, jego prace zostały zignorowane. Poza tym natura zjawiska pozostawała niezrozumiała.
lata 50.	Postęp w fizyce i technologii wytwarzania półprzewodników. O ile półprzewodniki typu II-VI występowały w przyrodzie, to półprzewodniki typu III-V należało wytworzyć sztucznie. Zrozumiano zjawiska towarzyszące elektroluminescencji.
1961	Robert Biard i Gary Pittman (USA) opatentowali diodę elektroluminescencyjną LED opartą na GaAs, emitującą światło w zakresie podczerwonym.
1962	Nick Holonyak Jr. (USA) zbudował pierwszą diodę LED emitującą światło w zakresie widzialnym (czerwone), jednak jej jasność była zbyt mała by dostrzec ją przy normalnym oświetleniu.
1968	Monsanto Company (USA) rozpoczęła masową produkcję diod LED świecących w zakresie czerwonym.
lata 70.	Rozwój technologii LED w kierunku uzyskania wszystkich barw. Poszukiwania nowych, efektywniejszych półprzewodników.
lata 80.	Budowa superjasnych diod LED, mogących służyć do oświetlania.
1993	Shuji Nakamura (Japonia) zbudował pierwszą diodę opartą na InGaN emitującą barwę niebieską, której dotąd brakowało.
1995	Pierwsza dioda świecąca światłem białym, uzyskanym na drodze konwersji światła niebieskiego.
1996	Shuji Nakamura (Japonia) zademonstrował niebieską diodę laserową.
2006	Pierwsza biała dioda LED osiągająca wydajność 100 lm/W.
2014	Wydajność oświetleniowych diod LED dochodzi do 300 lm/W (Cree Inc.).

Budowa diody LED

Działanie każdej diody półprzewodnikowej, w tym diody LED, możliwe jest dzięki specyficznym cechom związanym z ruchem nośników ładunku elektrycznego w ciałach stałych. Opisuje to szczegółowo teoria pasmowa, mająca swoje uzasadnienie w mechanice kwantowej. Mówi ona, że elektrony nie mogą posiadać dowolnej energii, a tylko wartości mieszczące się w pewnych przedziałach, tzw. pasmach. Rozróżnia się pasmo walencyjne, wypełnione przez elektrony związane z jądrami atomów oraz pasmo przewodnictwa, w którym mogą znajdować się elektrony swobodne, tj. mogące się poruszać. Pasma walencyjne od pasma przewodnictwa oddziela tzw. przerwa energetyczna. W półprzewodnikach jej szerokość odpowiada energii niesionej przez światło w zakresie od podczerwieni do bliskiego ultrafioletu. Jeżeli elektronowi z pasma walencyjnego dostarczy się energii równej lub większej niż szerokość przerwy, to przejdzie on do pasma przewodnictwa. Pozostawi po sobie puste miejsce, tzw. dziurę. Dziura może zmieniać położenie (a więc przemieszczać się) dzięki przeskokom elektronów z sąsiednich atomów. Ze względu na to, że ładunek jądra nie będzie już skompensowany, dziurę można uważać za ładunek dodatni.

Jeśli elektron z pasma przewodnictwa wypełni puste miejsce w paśmie walencyjnym, to mówimy, że dokonał rekombinacji z dziurą. Zjawisku temu towarzyszy oddanie energii w ilości równej przynajmniej szerokości przerwy energetycznej.

Głównym elementem każdej diody jest złącze $p-n$ istniejące na granicy dwóch rodzajów półprzewodników domieszkowanych – typu p oraz typu n . W półprzewodniku typu p łatwo mogą się przemieszczać tylko dziury, a w półprzewodniku typu n – tylko elektrony. Złącze $p-n$ jest naturalną barierą energetyczną dla ruchu ładunków elektrycznych. Bariery tę można zmniejszyć przyłączając zewnętrzne napięcie w taki sposób, jak to pokazano w górnej części rys. 1a. Wtedy możliwy staje się przepływ prądu. Przy podłączeniu o odwrotnej biegunowości wysokość bariery energetycznej w złączu $p-n$ wzrasta jeszcze bardziej. Idea działania diod LED nie różni się zasadniczo od budowy diod prostowniczych, czyli takich, które służą jedynie do przepuszczania prądu elektrycznego tylko w jednym kierunku. Podstawowa różnica polega na rodzaju przerwy energetycznej. W bardzo dużym uproszczeniu można powiedzieć, że energia elektronu w paśmie zależy od jego pędu, a ten od kierunku ruchu względem sieci krystalicznej utworzonej przez atomy półprzewodnika. Jeśli dno pasma przewodnictwa (czyli najmniejsza możliwa energia) i wierzchołek pasma walencyjnego (czyli największa możliwa energia) występują dla tej samej wartości pędu (zwykle równej zero), to przerwę energetyczną określa się jako prostą. W przeciwnym wypadku jest to przerwa skośna. Emisja światła możliwa jest tylko wtedy, kiedy przerwa jest przerwą prostą. Rekombinacja nośników ładunku w półprzewodnikach o przerwie skośnej odbywa się na drodze bezpromienistej.



Rys. 1. (a) Budowa i działanie diody LED, (b) Poglądowy schemat jednego z najstarszych typów obudowy

Pracę nad niebieską diodą LED rozpoczęto jeszcze w połowie lat 70. XX wieku. Rozważano użycie różnych półprzewodników o odpowiedniej przerwie energetycznej. Największe firmy, takie jak Sony czy Xerox, postawiły na selenek cynku, który początkowo wydawał się najlepszy. Jednakże przełomu dokonali w latach 80. i 90. tegorocznymi laureatami Nagrody Nobla, skupiając się na znany już wcześniej, ale niedocenionym azotku galu (GaN).

Podstawową trudnością było uzyskanie krystalicznych warstw GaN pozbawionych defektów oraz ich domieszkowanie typu *p*. Pracując niezależnie Akasaki i Nakamura udowodnili, że wymaganą warstwę GaN można osadzić na podłożu szafirowym ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) za pomocą techniki MOCVD (ang. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Technika ta polega na osadzaniu warstw na powierzchni materiałów poprzez zastosowanie związków metaloorganicznych w formie gazowej, których fragmenty organiczne są później redukowane. Kluczem do sukcesu było wytworzenie serii warstw pośrednich pomiędzy podkładem szafirowym a właściwym GaN. Akasaki wykazał, że domieszkowanie typu *p* można wytworzyć przez naświetlanie elektronami o niskiej energii (tzw. LEEBI), co pozwoliło zbudować pierwszą diodę niebieską w 1989 roku. Technologia LEEBI była jednak mało wydajna i nie nadawała się do produkcji wielkoseryjnej. Nakamura w roku 1992 opracował o wiele prostsze, konkurencyjne rozwiązanie oparte na odpowiedniej obróbce termicznej materiału. Tym samym otworzył drogę do komercjalizacji niebieskich diod LED.

Obszar czynny złącza *p-n* zwykle jest w diodzie LED bardzo mały i konieczne jest stosowanie odpowiednich obudów, niejednokrotnie znacznie większych od samego złącza. Jednym z elementów składowych tych obudów zwykle jest soczewka odpowiednio kształtująca wychodzącą wiązkę światła oraz doprowadzenia zasilania (rys. 1b).

Dioda LED może zostać tak udoskonalona, że wzbudzona zostanie w niej akcja laserowa. Diody laserowe są najtańszym rodzajem laserów, więc znajdują wiele zastosowań w technice. Jednym z najważniejszych jest optyczne przetwarzanie informacji. Im krótsza długość fali światła laserowego, tym gęściej może być zapisana informacja, którą odczytuje się przy jego użyciu. W przypadku płyt CD (standardowa pojemność 700 MB) długość tej fali wynosi 780 nm, płyt DVD (4,7 GB) 650 nm, a płytek Blue-ray (25 GB) 405 nm. Jak widać, w tym ostatnim przypadku do odczytu konieczny jest laser niebieski.

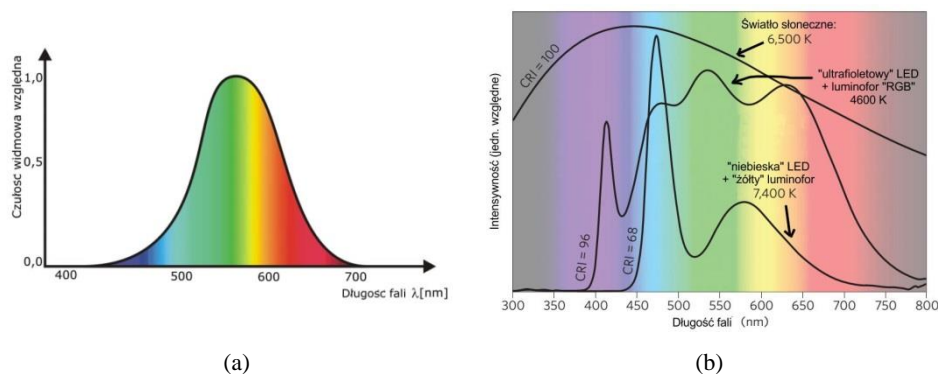
Polscy uczeni także mają swój wkład w rozwój technologii niebieskiego lasera. Na początku lat 90. XX wieku w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN opracowano technologię wytwarzania kryształów GaN o liczbie defektów znacznie mniejszej niż w owym czasie otrzymywane w ośrodkach zagranicznych. W 2001 roku przedstawiono działający laser półprzewodnikowy, jednak nie osiągnął on sukcesu komercyjnego. Obecnie w Polsce działają dwie firmy zajmujące się wytwarzaniem materiałów potrzebnych do produkcji niebieskich laserów. Są to TopGan oraz Ammono z Warszawy.

Diody LED jako oświetlenie

Monochromatyczne (czerwone, zielone, żółte) diody LED już pod koniec lat 80. XX wieku osiągnęły wystarczającą wydajność i moc, by je stosować jako źródła światła. Początkowo, ze względu na koszty, używano je w miejscach, w których liczyła się przede wszystkim niezawodność i bezpieczeństwo. Była to sygnalizacja uliczna. W przypadku zwykłych żarówek kolorowy klosz zatrzymywał około 50% światła. Poza tym wskazania sygnalizatora oświetlonego od frontu światłem słonecznym stawały się nieczytelne. Zastosowanie LEDów rozwiązywało ten problem. Na światło białe należało poczekać jeszcze dekadę, do chwili pełnej komercjalizacji niebieskich diod LED. Światło białe można uzyskać mieszając w odpowiednich proporcjach światło czerwone, zielone i niebieskie (RGB), tak jak ma to miejsce w wielkopowierzchniowych wyświetlaczach reklamowych. Położenia diod RGB zamontowanych blisko siebie, z dostatecznie dużej odległości nie można odróżnić ze względu na ograniczoną rozdzielczość oka ludzkiego. Tym samym zlewają się one dla obserwatora w jedną całość.

Rozwiązanie takie posiada jednak pewne wady. Postrzeganie barwy to efekt wywołany zarejestrowaniem przez oko fali elektromagnetycznej w bardzo wąskim przedziale długości. Barwy monochromatyczne, tzw. spektralne, można otrzymać przez rozszczepienie światła białego. Pewnych barw postrzeganych przez człowieka nie da się jednak otrzymać w ten sposób – na przykład brązowej czy różowej. Można je uzyskać jedynie mieszając z sobą w odpowiednich proporcjach różne barwy spektralne. Udaje się to zrobić na wiele równoważnych sposobów, jednakże bezkrytyczne stosowanie tej zasady może skończyć się katastrofą. Dobrze o tym wiedzą wszyscy, którzy przed zakupem odzieży sprawdzają jej barwę w świetle dziennym. Wewnątrz sklepu dwie sztuki odzieży mogą wydawać się jednakowej barwy. W świetle jarzeniowym, zwykle stosowanym w obiektach handlowych, brak jest niektórych barw spektralnych lub są niedostatecznie intensywne. Dlatego optymalnym rozwiązaniem jest, aby źródło światła posiadało widmo maksymalnie zbliżone do widma światła słonecznego w zakresie czułości ludzkiego oka (rys. 2a). Wierność odtwarzania widma słonecznego wyraża współczynnik oddania barw CRI (ang. *colour rendering index*), wynoszący maksymalnie 100. Dla świetlówek wynosi on 50–90, a dla ulicznych lamp sodowych tylko 5–20. Barwę białą w diodach LED uzyskuje się na drodze luminescencji. Luminescencja jest to zjawisko wtórnego świecenia poprzedzone wcześniejszą absorpcją światła. Światło oryginalnie emitowane w złączu *p-n* ulega częściowej absorpcji przez luminofor. Światło luminescencji emitowane jest w zakresie dłuższych fal i nakłada się na widmo światła pierwotnie emitowanego ze złącza *p-n*. Z absorpcją i luminescencją wiążą się straty energii. Z drugiej strony lepsze oddanie barwy wymaga zastosowania kilku luminoforów (rys. 2b). Tak więc wydajność energetyczna białej diody i wierność oddania barw są zwykle kompromisem wynikającym z prze-

znaczenia danego typu żarówek LED. Uzyskiwane wartości współczynnika CRI w niektórych typach mogą osiągać 96–97.



Rys. 2. (a) Czulość widmowa oka, (b) Widmo światła słonecznego oraz przykładowych diod LED świecących światłem białym uzyskiwanym przez wzbudzenie pojedynczego fosforu światłem niebieskim lub trzech fosforów RGB wzbudzanych światłem ultrafioletowym

Zaletą diod LED jest bardzo małe zużycie energii i bardzo długi czas pracy. Wciąż udoskonalane stają się coraz jaśniejsze i zużywają coraz mniej prądu. Obecnie osiąga się wydajność blisko 300 lumenów na wat, czyli mniej więcej 15 razy większą niż w przypadku typowych żarówek halogenowych. Jednocześnie dioda może świecić przez 100 000 godzin, podczas gdy normalna żarówka około 1000, a świetlówki między 10 000 a 15 000. Na dodatek częste włączanie i wyłączenie nie skraca żywotności żarówek LED.

Ponieważ na świecie aż jedną czwartą wytworzonej energii zużywa się na oświetlenie, powszechne wprowadzenie LEDów pozwoli na znaczne oszczędności. Należy jednak zaznaczyć, że sprawność świecenia żarówek diodowych z czasem maleje, natomiast są one bardzo odporne na warunki atmosferyczne i wstrząsy. Światło emitowane przez żarówki diodowe jest bezpieczne dla oczu i zdrowia, gdyż nie występuje w nim promieniowanie UV i migotanie. Mogą być produkowane w dowolnych kształtach, a odcień wytwarzanego światła – dobierany według przeznaczenia oświetlanego pomieszczenia (rodzaj oświetlenia ma istotny wpływ na psychikę człowieka). Na przykład **światło tzw. ciepłe odpowiadające temperaturze barwowej 3000–3300 K** poleca się przede wszystkim do pomieszczeń mieszkalnych. Wywołuje ono pogodny nastrój i nadaje pomieszczeniu przytulnego klimatu. Z drugiej strony nieco niebieskawe **tzw. chłodne światło o temperaturze barwowej powyżej 5000 K** poprawia koncentrację i zwiększa wydajność pracy, gdyż światło o wysokiej temperaturze barwowej powoduje zmniejszenie wydzielania melatoniny w organizmie. Dla porównania warto pamiętać, że światło dzienne ma barwę między 5000 a 6500 K.

Dodatek: Wielkości fizyczne związane z oświetleniem, czyli jak czytać ze zrozumieniem tekst na opakowaniu żarówki

Fotometria zajmuje się opisem procesów związanych z przenoszeniem energii promienistej przez promieniowanie elektromagnetyczne. Rozróżnia się fotometrię energetyczną i wizualną. Pierwsza z nich zajmuje się opisem ilościowym w jednostkach bezwzględnych, druga uwzględnia ograniczoną czułość ludzkiego oka. Ta sama ilość energii promienistej może wywołać duże lub bardzo nieznaczne wrażenie wzrokowe. Zależy to od długości fali promieniowania elektromagnetycznego. Przyjmuje się, że oko ludzkie jest w stanie rejestrować promieniowanie elektromagnetyczne o długościach fal w zakresie 380–780 nm, które umownie nazywa się zakresem widzialnym. Oko rejestrując fale z różnych przedziałów widmowych wywołuje w mózgu powstanie wrażenia barwy. W przybliżeniu, fale o długościach od 380 nm do 436 nm człowiek widzi jako fiolet, od 436 nm do 495 nm jako niebieski, od 495 nm do 566 nm jako zielony, od 566 nm do 589 nm jako żółty, od 589 nm do 627 nm jako pomarańczowy, a od 627 nm do 780 nm jako czerwony. Fale krótsze niż 380 nm (bliski ultrafiolet) lub dłuższe niż 780 nm (bliska podczerwień) nie wywołują żadnego wrażenia wzrokowego.

W zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego czułość oka waha się znacznie dla tej samej wartości energii przy różnych długościach fal. Na przykład w warunkach widzenia fotonowego (dziennego) oko jest około dwadzieścia razy czulsze rejestrując światło o długości fali równej 555 nm, niż światło o długości fali 700 nm lub 450 nm. Z tego względu fotometria wizualna, w przeciwieństwie do fotometrii energetycznej, korzysta z jednostek względnych. Miarą wrażenia wzrokowego jest światłość. Stanowi ona wielkość podstawową w układzie jednostek SI. Odpowiednią jednostką jest kandela (cd). Jest to światłość, jaką ma w określonym kierunku źródło emitujące promieniowanie monochromatyczne o częstotliwości $5,40 \cdot 10^{14}$ Hz (a więc odpowiadające maksymalnej czułości oka), którego natężenie w tym kierunku wynosi $1/683$ W/sr. Poniżej zestawiono wielkości używane w fotometrii radiacyjnej i ich odpowiedniki w fotometrii wizualnej.

Fotometria energetyczna		Fotometria wizualna		Objaśnienia
Nazwa ^(*)	Jednostka ^(**)	Nazwa ^(*)	Jednostka ^(**)	
Natężenie promieniowania	W/sr	Światłość	cd	„Efekt” promieniowania wysyłanego w kąt bryłowy
Strumień energii promieniowania	W	Strumień świetlny	lm = cd · sr	Całkowity „efekt” wysyłanego promieniowania
		Wydajność świetlna	lm/W	Określa, z jaką wydajnością pobrana moc prądu elektrycznego jest przetwarzana na światło

(*) W literaturze spotyka się też inne nazwy tych wielkości fizycznych

(**) Oznaczenia jednostek: W – wat, cd – kandela, lm – lumen, sr – steradian

Często też do oceny wrażenia wzrokowego oświetlenia podaje się jego tzw. temperaturę barwową. Jest to wyrażona w kelwinach temperatura ciała doskonale czarnego, które emituje promieniowanie wywołujące to samo wrażenie wizualne. Przykładowo, temperatura barwowa płomienia zapalki to ok. 1700 K, tradycyjnej żarówki ok. 2700–2900 K, widmo Słońca 5780 K, światło dzienne 5000–6500 K (w zależności od pory dnia, kierunku obserwacji, zachmurzenia itp.), lampa błyskowa stosowana w fotografii ok. 5500 K. Temperatura barwowa błękitnego nieba waha się od kilkunastu do ponad dwudziestu tysięcy kelwinów. Im wyższa jest temperatura barwowa wytwarzanego światła, tym w jego widmie większy jest udział fal o długościach odpowiadających barwie niebieskiej, a niższy fal odpowiadających barwie czerwonej. Ze względu na wrażenie wzrokowe źródła światła białego dzieli się umownie na wytwarzające biel ciepłą, neutralną, chłodną. Podział ten ma uzasadnienie czysto psychologiczne. Paradoksalnie, źródła światła białego „chłodnego” mają wyższą temperaturę barwową, gdyż w ich widmie większy udział stanowi światło niebieskie. Warto zaznaczyć, że ciało doskonale czarne jest pojęciem modelowym i nie istnieje w rzeczywistości, jednakże w wielu zastosowaniach przybliżenie to sprawdza się dostatecznie dobrze. Na przykład pomiaru temperatury surówki w piecu hutniczym można dokonać za pomocą pirometru optycznego, w którym barwę rozgrzanego metalu porównuje się z barwą żarzącego się wolframowego drucika.