

Сините светодиоди – революция в осветителните технологии

Евгения Вълчева

2014 година е специална в историята на науката за луминесценцията и оптиката като цяло. През тази година изследвания, свързани с луминесценцията, получиха изключително признание. Нобеловите награди за физика и химия бяха присъдени за постижения, тясно свързани с тази област от оптиката.

Нобеловата награда по физика за 2014 г. се поделя между трима лауреати – от японските учени проф. Исаму Акасаки (Isamu Akasaki, Meijo University, Nagoya) проф.

Хироши Амано (Hiroshi Amano, Nagoya University, Nagoya), и родения в Япония американски гражданин проф. Шуджи Накамура (Shuji Nakamura, UCSB, Santa Barbara, USA). Присъдена е за създаване на ефективни сини излъчвателни диоди, водещи до ярки и енер-

госпестяващи източници на бяла светлина.

Според Нобеловия комитет изобретяването на ефективни сини светоизлъчващи диоди с основен материал галиев нитрид (GaN) е позволило създаването на източници на

ярка, енергоспестяваща и екологична бяла светлина по фундаментално нов начин. Това са вече широкоизвестните и използвани излъчвателни диоди (light emitting diodes, LED) и източници на бяла светлина – лампи,



Исаму Акасаки



Хироши Амано



Шуджи Накамура



Излъчвателни диоди в трите основни цвята син, зелен и червен, и получаване на бяла светлина чрез комбинацията им

лунички, автомобилни фарове, осветителни ленти, които представляват син светодиод, възбуждащ бялоизлъчващ фосфоресцентен слой. Използват се за осветяване в дисплеите на мобилни телефони, таблети, компютри, телевизори. Друго приложение е революционизирането на оптичния запис на информация със синя дължина на вълната, позволяваща много по-голяма плътност на информация в blu-ray дисковете.

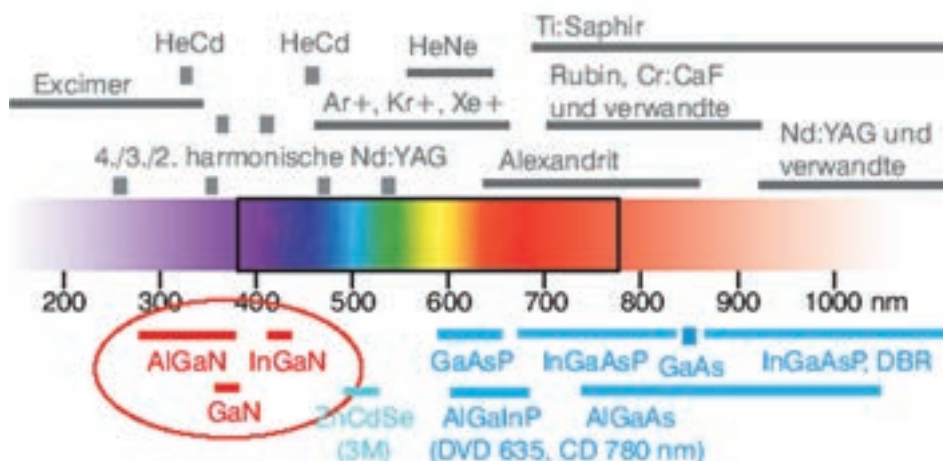
Очаква се в близко бъдеще да се получава бяла светлина по нов начин, чрез комбинация от светодиоди за трите основни цвята – червено, зелено и синьо.

Наградата е присъдена главно за ранните фундаментални открития (в периода около 1990 г.) на тримата лауреати върху важни процеси за получаване на диодни структури за излъчване на синя светлина. Излъчвателните диоди (LED) са базирани на полупроводниковия материал GaN. Тези ранни активности не довеждат до сини LED с добра ефективност, най-вече поради примитивните методи за получаване на материала и легирането му p-тип, за да се осъществи основният p-n преход на диода. Поради липсата на обемни кристали от GaN, диодните структури са израствани с епитаксиални методи върху различен материал, като сапфир.

Излъчване на светлина от полупроводников материал

Излъчвателният диод е изграден от няколко слоя материал с полупроводникови свойства. В LED електричеството директно се превръща в светлинни частици – фотони, което е високоефективен процес в сравнение с другите източници на светлина, при които по-голямата част от електричеството се превръща в топлина и само малка част – в светлина. В лампите с нагреваема жичка при пропускане на електрически ток се нагрява жичка, поради което тя свети. Огромна част от енергията се губи като топлина и само малка част се трансформира в светлина, поради което е много нискоефективна. Във флуоресцентните лампи (по-рано представяни като енергоспестяващи, но с появата на LED лампите това губи смисъл) се запалва газов разряд, което отново произвежда освен светлина и топлина. LED лампите са около 30 пъти по-дълготрайни в сравнение с лампите с нагреваема жичка, като се предвижда продължителност около 25 000 часа работа, което прави повече от 17 години, ако се използват по 4 часа на ден.

При LED лампите на каква дължина на вълната (какъв цвят) ще излъчват зависи от това какъв полупроводников материал се



Видове материали, използвани за излъчвателни диоди и лазери в различни области на електромагнитния спектър и мястото на нитридните материали в синята и ултра-виолетовата област

използва. LED лампите са едно практически изобретение, което произлиза от фундаменталните разбирания за физиката на твърдото тяло.

Разбиранията на учените за фундаменталната физика на полупроводниците бързо прогресира през 40-те година на XX в., което довежда до създаването на много приложения, в това число и LED. Първите са създадени през 50-те, 60-те и 70-те години, но излъчват светлина само в червената, инфрачервената и зелената част на спектъра. Използваните материали са главно арсениди и фосфиди. Синьо и ултра-виолетово излъчващи диоди обаче упорито не могат да бъдат постигнати повече от 30 години.

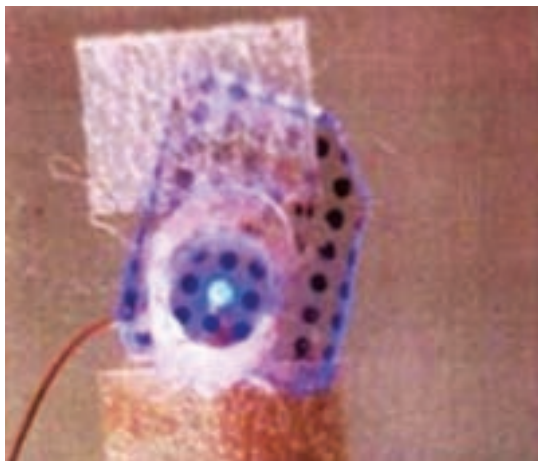
История на откритието

В свое изказване Нобеловият лауреат И. Акасаки посочва: „Независимо от многобройните усилия на изследователите върху нитридни полупроводници в целия свят, следващите три постижения, изглеждащи невъзможни, се изискваха, за да се получат

висококачествени сини луминесцентни прибори: 1. Създаване на висококачествени монокристални материали; 2. Контрол на електрическата проводимост (р- или n-тип); 3. Създаване на висококачествени квантови наноструктури (основаващо се на т.1 и 2 по-нагоре)“.

Изпълнението на тези три задачи се оказва по-трудно, отколкото се предполага. Когато в края на седемдесетте години на двайсети век повечето изследователи изоставят изследванията върху GaN, тъй като израстването на монокристали е много по-трудно в сравнение с GaAs и другите традиционни III-V (съединения на елементи от III и V група на Периодичната таблица) полупроводници, Акасаки продължава да работи упорито върху израстването на GaN, чувствайки се, по неговите думи, “walking alone in a wasteland”, но убеден в обещаващите му свойства като материал за синя луминесценция.

Израстването на монокристален GaN се оказва изключително трудно и Акасаки се връща към стари идеи за хетерое-



Първият GaN LED с p-n преход върху сапфир през 1989 г. LED в центъра излъчва синя светлина, когато през него преминава електрически ток

питаксия (израстване на монокристални тънки слоеве върху различна от GaN, но съвместима кристална подложка, например сапфир).

Такъв метод за израстване на GaN върху сапфир, при който се получава слой с гладка повърхност и контрол върху проводимостта, е разработен в групата на Акасаки в Нагоя през 1986 г. Аmano е докторант в групата по това време и след две години открива процес за p-тип легиране на GaN с Mg чрез електронно стимулиране в сканиращ електронен микроскоп. Първият синьо-излъчващ LED демонстрират през 1989 г. По това време Накамура работи независимо и успоредно в индустрията (Nichia Chemical Corporation) в Япония и за кратко време успява да получи високоефективен син диод (1994). През 1996 г. и в двете групи е реализиран InGaN лазерен диод.

Този пробив предизвиква безпрецедентна изследователска активност в световен мащаб. Като следваща стъпка в развитието на концепцията за син диод започва интензивна работа в много лаборатории за получаване на структури от активен

слой от InGaN между два бариерни слоя от GaN. Тези структури са на основата на хетеропреходи, още едно откритие, за което по-късно е присъдена Нобелова награда на Жорес Алфьоров (Z.I. Alferov) и Херберт Крьомер (H. Kroemer) през 2000 г. Израстват се и слоеве от тройни съединения на базата на GaN, като InGaN, AlGaIn. По-късно като следващ етап се прилагат структури с квантови ями (хетеропреходи, изградени от квантово-тънки слоеве, с дебелини няколко нанометра), които позволяват да се намалят загубите, да се увеличат ефективността и монохроматичността на излъчването на диодите и лазерите.

Съвместна работа и публикации на автора с Нобеловите лауреати Аmano и Акасаки

Работата по изследвания на материалните системи от нитридни полупроводници започна при посещенията ми в Университета Линшопинг, Швеция, като гост-изследовател по проект от 5-а рамкова програма в групата на проф. Бо Монемар и едногодишен проект, на който бях ръководител, финансиран от Swedish foundation for international cooperation and research (STINT). Също там започнах и съвместните изследвания върху мулти-квантови ями GaN/Al(Ga)N и свръхрешетки GaN/AlN, израснати в Япония, Университет Мейджо, в лабораторията на Аmano и Акасаки. Работата ми по тези структури продължи и след завръщането ми при участие на мои дипломанти, докторанти и колеги от групата, на която съм ръководител, от Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“. Дотогава изследвания върху този модерен и перспективен клас материали у нас не се провеждаха. Като резултат за времето след 2003 г. бяха публикувани 13 статии в съавторство с Нобеловите лауреати.

Изследванията са върху свойствата на интерфейсите (границната повърхност между два израснати един върху друг полупроводникови слоя) и дефектите, възникващи в тънки (от порядъка на няколко нанометра) нитридни хетерослоеви и многослойни структури на тяхна основа като мултиквантови ями и свръхрешетки. Методът на израстване е MOVPE (метал-органична епитаксия), който се използва за получаване на качествени интерфейси и слоеве с нано-дебелини при малка скорост на растеж. Изучавано е влиянието на интерфейсите върху оптичните, фононните, електронните и транспортните свойства на структурите, ефектите на квантоворазмерно ограничение и ефектите на пиезоелектрична поляризация, характерни за нитридните материали.

По-доброто познаване на тези процеси изисква провеждане на изследвания с атомна пространствена разделителна способност. За тази цел бяха използвани подходящи експериментални методи, а именно: трансмисионна електронна микроскопия (TEM), микро-Раманова спектроскопия (RS), атомно-силова микроскопия (AFM), фотолуминесценция (PL), катодолуминесценция (CL), рентгенова дифракция (XRD), I-V и C-V методи.

Различни типове структурни дефекти са характерни за хетероепитаксиалния GaN поради разликите в решетъчните параметри и коефициентите на термично разширение на GaN и подложката. Тъй като почти всички дефекти могат да преминат и се разпространят в следващи слоеве, израснати по-нататък при по-сложна структура, изясняването на фундаменталните процеси, водещи до тяхното формиране, е много важно, за да могат да се оптимизират процесите на зародишообразуване и отделните етапи

на растеж, така че да се намали високата концентрация на дефекти.

Физичните процеси, отговорни за появата на дефекти по интерфейсите в структури GaN/AlGaIn с многократно (в нашия случай 10 пъти) повтаряне на GaN слоевете, формиращи квантовата яма, се проявяват в израстване на острови, стъпала, тераси по интерфейсите, от една страна, и в произволно заемане на решетъчни положения от атомите на Al в тройния разтвор AlGaIn. При оптичните прибори като излъчвателни диоди дебелината на квантовите ями и височината на бариерните слоеве контролират енергията на емитираното лъчение. Интерфейсни неравности водят до флуктуации в ширината на ямата, оттам до промяна в условията на квантуване и локализация и в резултат се получава отместване на дължината на вълната на излъчване и промяна на полуширината на линията на излъчване. Всички тези ефекти могат да възникнат както в процеса на епитаксиално израстване на многослойната структура, така и в следващи технологични операции и е необходимо да бъдат изследвани.

В някои наши съвместни работи беше оценена спектралната чувствителност към интерфейлната грапавост, водеща до флуктуации на ширината на ямите и предизвикваща уширение или разцепване на луминесцентните пикове, което в един диод, изграден на тази структура, би довело до излъчване на две дължини на вълната, вместо на една.

Ако разглеждаме структура, която се състои от многократно редуващи се тънки слоеве, трябва да имаме предвид, че всички те ще бъдат до една или друга степен деформирани. Тази деформация зависи както от разликата в константите на двете кристални решетки, така и от

дебелината на слоевете. Деформация, която се дължи на хетероепитаксия при голямо решетъчно несъответствие, както в случая на структури като свръхрешетки GaN/AlN (свойката слоеве се повтаря 10 пъти), влияе върху поведението на фононните моди (трептения на атомите на решетката с характерни честоти), като в резултат се наблюдава отместване на фононните честоти. От измервания, проведени с микро-Раманова спектроскопия чрез оценка на отместванията на тези честоти, може да се оцени разпределението на напреженията в различни стадии на израстване на структурата и да се изследват механизмите на кристален растеж.

Отново в напрегнати свръхрешетки AlN/GaN с къс период изследвахме процесите на електронна проводимост перпендикулярно на епитаксиалните слоеве и наблюдавахме за първи път в такива структури нелинейни осцилиращи характеристики и отрицателно диференциално съпротивление, които са обяснени с процеси на резонансно тунелиране през AlN бариерите.

Съвместните ни изследвания с Нобеловите лауреати Аmano и Akasaki се провеждаха в период, когато на изследователската общност в полето на нитридите материали и структури за сини диоди вече бяха добре известни техните постижения и заедно с Накамура бяха изключително уважавани от колегията и преди заслужено да станат лауреати на Нобеловата премия.

Въпреки че първата демонстрация на син LED от Akasaki е през далечната 1989 г., непрекъснато възникват нови приложения. Разработват се излъчватели в далечната ултравиолетова област при 260 nm, които се очаква да намерят приложение в медицината за селективно унищожаване



Евгения Вълчева е доктор на физическите науки и дългогодишен преподавател във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“. Изследванията ѝ са в областта на фундаменталните свойства на полупроводникови материали и структури за приложения в електрониката и оптоелектрониката, квантоворазмерни ефекти в наноматериали, мулти-квантови ями, свръхрешетки. Съавтор е с Нобеловите лауреати И. Акасаки и Х. Аmano в 13 статии като резултат от изследователска работа върху материали и структури, получени в техни лаборатории.

на бактерии в човешкото тяло. Akasaki е професор в Университета Мейджо от 1992 г., но продължава да иницира нови проекти върху GaN и GaInN хетероструктури с цел нови приложения в слънчеви елементи, които да улавят по-голяма част от слънчевия спектър. Но отново израстването на качествени слоеве, този път от GaInN, е особено трудно и, както казва Akasaki – „може да се наложи да се върнем към корените си, точно както аз направих, когато търсех най-подходящ метод за израстване на GaN през 70-те. Нитридите са предизвикателни, но все още тайнствени материали“.