

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Jan Valenta

Modrá je dobrá. Díl 1. Stoletá cesta svítivých diod od kuriozity k Nobelově ceně

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 60 (2015), No. 1, 3--18

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/144333>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2015

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Modrá je dobrá

Díl 1. Stoletá cesta svítivých diod od kuriozity k Nobelově ceně

Jan Valenta, Praha

Nobelovu cenu za fyziku pro rok 2014 získali tři japonští vědci, Isamu Akasaki, Hiroši Amano a Šúdži Nakamura, za „vynález účinných diod emitujících modré světlo, které umožnily vznik jasných a energeticky úsporných zdrojů bílého světla“ [16].

Laika při četbě této zprávy nejspíše napadlo: *LED (light-emitting diode) už tu máme mnoho desítek let, proč tedy dávat nobelovku za takovou běžnou věc a „ausgerechnet“ za modrou barvu? A trochu zasvěcenější odborník si možná řekl: O jakém vynálezu to mluví, vždyť všechny principy používané v LED jsou známy už od 60. let 20. století nebo ještě dříve. U modrých LED není použita žádná nová „fyzika“, jenom trochu jiné materiály!*

Do jisté míry mají pravdu oba tito „kritikové“. Záměrem Nobelova výboru ovšem tentokrát nebylo ocenění přelomových vědeckých objevů, ale zdůraznění jiné stránky závěti pana Alfreda Nobela, který si přál, aby „jeho“ ceny byly uděleny osobám, které vykonaly „nejvýznamnější objev nebo vynález . . .“ a tím „nejvíce prospěly lidstvu“. Takže, ačkoliv výroba účinné modré LED nebyla skutečným vynálezem (natož objevem), ale „jen“ vývojem existujících technologií a známých principů, zcela nesporně má velký dopad na pokrok lidstva. Každý člověk se může podívat kolem sebe a pravděpodobně uvidí nějaké světelné zdroje založené na (modrých) svítivých diodách, a když se trochu zamyslí, musí konstatovat: *Ano, v současné době dochází k zásadní obměně osvětlovací techniky – mizí žárovky i zářivky a nové zdroje jsou nejčastěji založeny na LED. A tato změna není způsobena jen nepopulárními zákazy žárovek (u nás spojovanými s EU), ale nespornými výhodami nových zdrojů světla.* Využijme tedy tuto příležitost a podívejme se nejprve na princip luminiscenčních diod a potom na celou podivuhodnou stoletou cestu od prvních pozorování k revoluci osvětlovací techniky.

1. Co to je a jak funguje LED

Představme si, že máme vyřešit úkol: *Co nejúčinněji přeměnit elektrickou energii na viditelné světlo.* Nejprve si vzpomeneme, že můžeme průchodem elektrického proudu zahrát některé materiály na tak vysokou teplotu, až budou viditelně zářit (musíme ovšem zařídit, aby neshořely). To je princip žárovky. Účinnost takových tepelných zdrojů je však omezena nejvyšší teplotou, kterou lze prakticky použít. To je asi

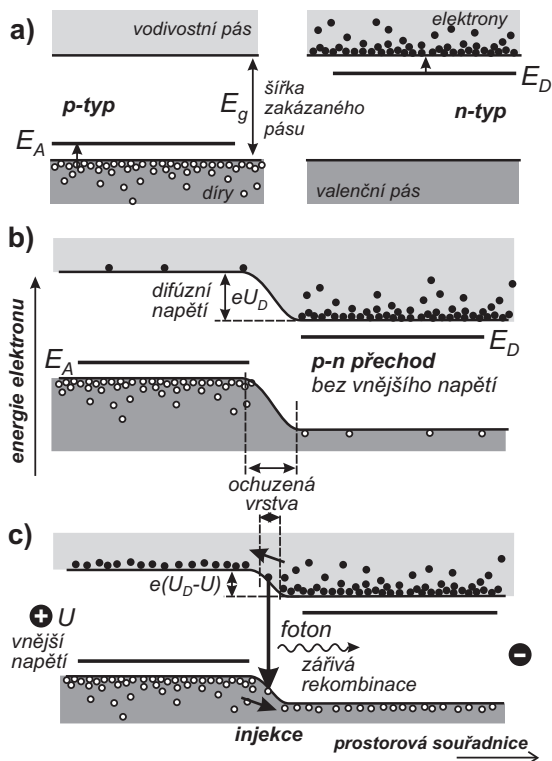
Prof. RNDr. JAN VALENTA, Ph.D., katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, e-mail: jan.valenta@mff.cuni.cz

2000–3000 K, při kteréžto teplotě stále převážná většina tepelného záření leží v infračervené oblasti spektra. Pak si třeba vzpomeneme na jiný princip, kdy při vybuzení (tj. vyvedení z rovnovážného stavu dodáním energie) se elektrony dostávají do vyšších energetických stavů a při návratu zpět mohou vyžářit přebytečnou energii ve formě fotonu. Abychom zdůraznili odlišnost od tepelného záření můžeme této emisi říkat *studené světlo* (neboli *luminiscence*, starším českým termínem *světélkování*) [9].

Nyní potřebujeme najít vhodný materiál, který půjde takto vybudit elektrickým proudem a který bude obsahovat elektronové hladiny, jejichž vzdálenost bude odpovídat energii viditelného fotonu. Jestliže omezíme svůj výběr na krystalické pevné látky, pak vylučovacím principem dojdeme k nejlepší volbě – to jest *polovodičům*. Kovy totiž sice dobře vedou elektřinu, ale nemají požadovaný skok mezi obsazenými a neobsazenými stavy; izolanty pak mají tyto stavy příliš daleko od sebe, a proto také špatně vedou elektrický proud.

Polovodičové krystaly mají nejvyšší obsazené elektronové stavy odděleny od nejnižších neobsazených stavů prázdným pásmem, tzv. *zakázaným pásem* (obr. 1a). Ve velmi čistém stavu ovšem i polovodiče mají malou vodivost – jen málo elektronů se dokáže dostat (díky tepelné energii – kmitům atomů krystalu) přes zakázaný pás z dolního *valenčního pásu* do horního *vodivostního pásu*, kde se mohou pohybovat krystalem. Zde ovšem přichází na pomoc jedno z hlavních kouzel polovodičů: Vodivost lze velmi přesně měnit pomocí příměsí vhodných atomů. Vezměme jako příklad nejvýznamnější polovodič – *křemík* Si. Ten má čtyři valenční elektrony (vnější, nejméně vázané, elektrony, které se účastní chemických vazeb) a jeden atom Si se váže v krystalu se čtyřmi sousedními atomy. Jestliže atom Si nahradíme například fosforem P, který má 5 valenčních elektronů, čtyři z nich se využijí na vazby se sousedními křemíky a jeden zbude. Přebytečný elektron se relativně snadno může „odtrhnout“ pomocí tepelných kmitů krystalu a stává se volně pohyblivým, tedy vodivostním. Příměs fosforu tak zvyšuje vodivost krystalu tím, že „daruje“ vodivostní elektron, takové příměsi říkáme *donor*. Elektrická vodivost je zajištěna elektrony s negativním nábojem a označujeme ji jako vodivost *n*-typu. Donory jsou reprezentovány v energetickém schématu hladinou, která leží v zakázaném pásmu pod vodivostním pásem. Opačná situace by nastala, kdybychom místo fosforu přidali bór, který má jen tři valenční elektrony. Zde se bude jeden elektron nedostávat. Bór si jej může „půjčit“ od sousedních atomů – je tedy příjemcem, *akceptorem*. Hladina akceptoru leží v zakázaném pásmu nad valenčním pásem (obr. 1a). Chybějící elektron ve struktuře se může pohybovat (pokud na jeho místo přeskočí elektron, chybějící náboj se přesouvá v opačném směru) a je popisován jako kvazičástice s kladným nábojem nazývaná *díra*. V krystalu s přebytkem děr je vodivost zajištěna kladnými, pozitivními náboji a je označována jako *p*-typová. (Je nutné si uvědomit, že dopované krystaly jako celek zůstávají stále neutrální, protože při odtržení elektronu či díry od donoru respektive akceptoru zůstává opačně nabytý (nepohyblivý) zbytek příměsového atomu).

Výborně, nyní již máme základní komponenty ke splnění našeho úkolu. Spojíme-li polovodič *p*- a *n*-typu dohromady vznikne tzv. *p*-*n* přechod. Na tomto rozhraní volné elektrony z tenké vrstvy *n*-polovodiče v blízkosti *p*-*n* rozhraní přejdou difuzí (v důsledku silného gradientu koncentrace) do *p*-polovodiče; analogicky přejdou na druhou stranu rozhraní některé díry z polovodiče *p*-typu. Vytvoří se tenká vrstva ochuzená o nosiče náboje (také nazývaná *vyprázdněná vrstva*) a vznikne elektrické

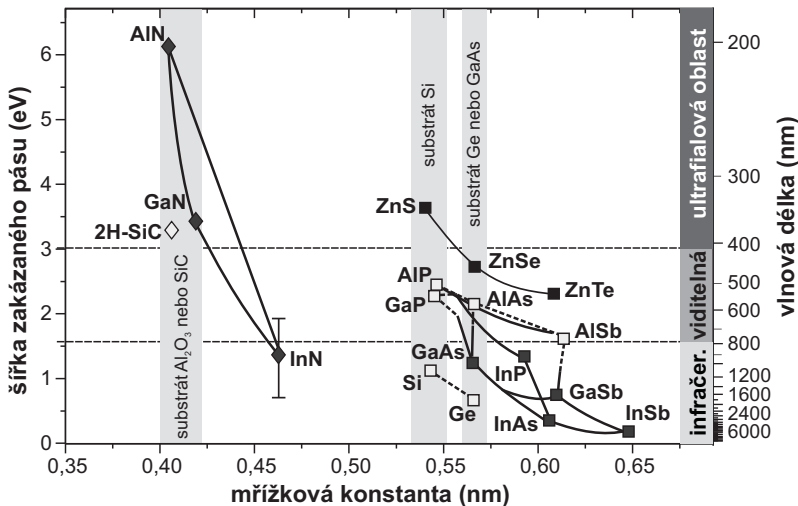


Obr. 1. Schematické znázornění energetických hladin p - n přechodu v polovodiči. Horní schéma (a) ukazuje oddělené krystaly s vodivostí typu p a n . Střední část (b) znázorňuje p - n přechod bez vnějšího napětí a dole (c) je přechod připojený k vnějšímu zdroji napětí v propustném směru, kdy dochází k injekční elektroluminiscenci – zářivé rekombinaci elektronů a děr.

napětí, které další volné nosiče nepustí do této oblasti. Pokud nyní připojíme vnější napětí (třebas baterii) na kontakty tak, že na p -typu polovodiče je kladný pól, na n -typu záporný (obr. 1c), pak blokuující napětí na přechodu vykompenzujeme (alespoň částečně) a elektrony a díry mohou zase do oblasti přechodu proudit a vzájemně rekombinovat. Tomuto zapojení říkáme „zapojení v propustném směru“. (Při opačné polaritě je součástka zapojena v závěrném směru, blokuující napětí se ještě zvýší a žádný proud neprochází.)

Svícení, které nastává při tomto „vthánění“ elektronů a děr do oblasti jejich zářivé rekombinace (p - n přechodu), nazýváme *injekční elektroluminiscence* (EL) [8] a popsaná součástka je *světlo vyzařující dioda* neboli *svítivá dioda* LED.¹ Vlnová délka λ_{em} světla emitovaného z LED je těsně spjata s šířkou zakázaného pásu E_g polovodiče tvořícího p - n přechod vztahem $\lambda_{em} \geq hc/E_g$ (kde h je Planckova konstanta, c je

¹Poznamenejme, že existuje ještě druhá skupina elektroluminiscenčních dějů, které říkáme elektroluminiscence ve vysokých polích (neboli Destriauiův jev), kdy se aplikuje napětí (obvykle střídavé) na tenkou vrstvu nevodivého luminoforu (např. prášek ZnS s příměsí Cu). Excitace luminiscence je zajištěna elektrony vytrženými z určitých stavů (pastí), které se v silném elektrickém poli urychlí a nárazem excitují luminiscenční centra (např. příměsí), viz [9].



Obr. 2. Přehled některých významných polovodičových materiálů vynesných v souřadnicích mřížkové konstanty a šířky pásu zakázaných energií E_g (v jednotkách eV, viz text). Jak víme, energie vyzařovaných fotonů přibližně odpovídá šířce zakázaného pásu, takže můžeme na pravé ose uvést přepočtené na vlnovou délku emise. Polovodičové materiály, které lze kombinovat ve směsných strukturách, jsou spojeny čarou. Dvě nejvýznamnější skupiny jsou: v levé části nitridové polovodiče (základní materiály ultrafialových, modrých a zelených LED) a v pravé části skupina arsenidových, fosfidových a antimonidových polovodičů, které už více než 40 let slouží k výrobě červených a infračervených LED. Třetí skupinou jsou chalkogenidy zinku – polovodiče pokládáné v 70. a 80. letech za nejlepší kandidáty pro modré LED.

rychlost světla a hc/λ_{em} je energie fotonu). Z toho plyne, že pro výrobu LED emitující nějakou specifickou barvu musíme zvolit vhodný polovodič (viz obr. 2). Podobné prahové napětí U_p nutné k „rozsvícení“ diody je $U_p \approx E_g/e$ (kde e je elementární náboj). Proto fyzici rádi používají jednotku energie eV (elektronvolt) – to je energie, kterou získá elektron v potenciálním poli jeden volt. Mezi energií fotonu vyjádřenou v eV a vlnovou délkou příslušného světla v nanometrech pak platí následující jednoduchý přepočet, který musí umět každý „spektroskopista“ nazpaměť: $\{E\}_{eV} = 1239,511/\{\lambda\}_{nm}$ (s využitím hodnoty Planckovy konstanty a rychlosti světla ve vzduchu za standardních podmínek). (Vezmeme-li např. modré světlo o vlnové délce 470 nm, pak energie fotonu je přibližně 2,64 eV a můžeme očekávat, že LED vyzařující toto modré světlo bude mít prahové napětí pro rozsvícení mírně větší než 2,64 V – v praxi skutečně stačí napětí kolem 3 V.)

Abychom pochopili cestu, která vedla ke vzniku různých LED, musíme si uvědomit, co všechno potřebujeme k jejich výrobě umět a znát:

1. vyrobit dostatečně kvalitní krystal vhodného polovodiče,
2. zavést příměsi, které vytvoří dostatečně velkou vodivost p - a n -typu v sousedících oblastech krystalu,
3. vytvořit dobré ohmické kontakty na obou stranách diody, a
4. navíc je třeba mít vhodnou teorii pro popis vlastností polovodičů, pochopit roli příměsí, defektů atd.

2. Prehistorie elektroluminiscenčních diod

Nejstarší pozorování elektroluminiscence je spojeno s prvními usměrňujícími součástkami, které spočívaly na kovovém hrotu přitlačeném k vhodným přírodním krystalům, minerálům. Jejich vynálezce byl významný německý fyzik KARL FERDINAND BRAUN (1850–1918), známý především vynálezem katodové obrazovky a osciloskopu; nositel Nobelovy ceny za rok 1909, který roku 1874 ve Würzburgu studoval elektrické vlastnosti krystalů pomocí hrotového kontaktu. Když použil krystal galenitu (PbS), objevil, že proud prochází jen jedním směrem. Zpočátku neměl tento vynález žádné praktické použití, než slavný bengálský fyzik JAGDIŠ ČANDRA BOSE (1858–1937) (neplést s teoretickým fyzikem S. N. Bosem, který stojí za Boseho–Einsteinovou statistikou atd.) objevil, že se dá použít k detekci elektromagnetických vln a roku 1901 podal US patent na tento tzv. cat-whisker (kočičí vous) detector.

Použití těchto „detektorů“ se pak velmi rozšířilo a bylo základem jednoduchých rozhlasových přijímačů, zvaných krystalky. Byla nalezena spousta minerálů vykazujících na rozhraní s kovovým kontaktem usměrňovací efekt (mezi nimi křemík, karbid křemíku SiC aj.). Teprve o desítky let později byl takovýto přechod kov-polovodič plně pochopen a ujal se pro něj název Schottkyho dioda (bariéra). Její princip je podobný výše popsanému p - n přechodu a je schopen dát vznik elektroluminiscenci. Nejstarší známou zprávou o pozorování emise světla na Schottkyho kontaktu je článek z roku 1907 od H. J. Rounda, asistenta G. Marconiho – průkopníka bezdrátové telegrafie. Konkrétně byl použit krystal karbidu křemíku (viz obr. 3 a [11]). Je velmi pravděpodobné, že světelnou emisí na „krystalce“ museli pozorovat i další její „uživatelé“, ale nezanechali nám o tom zprávu.

Významnou výjimkou jsou studie o emisí světla v Schottkyho diodách na SiC a ZnO publikované ve 20. a 30. letech 20. století ruským technikem O. V. Losevem, viz [5]. OLEG VLADIMIROVIČ LOSEV (1903–1942) byl radiotechnik, který nemohl (kvůli svému původu z rodiny carského oficíra) řádně vystudovat vysokou školu, ale přesto měl rozsáhlé znalosti a udržoval si přehled o vývoji vědy. Za svůj krátký život, který tragicky skončil v obleženém Leningradě roku 1942, publikoval 43 článků (z čehož některé byly překlady původních ruských zpráv do němčiny a angličtiny) a obdržel řadu patentů. Nakonec mu byl udělen doktorát v Ioffeho ústavu v Leningradě roku 1938. Emisi Schottkyho diod, kterým říkal „svítící kontakty“, systematicky prozkoumal a zjistil, že krátkovlnná hrana emitovaného světla přímo závisí na přiloženém napětí. To ho dovedlo ke správnému vysvětlení emise jako *inverzního fotoelektrického jevu*². Zabýval se i použitím tohoto jevu pro optický telegraf – studoval možnosti modulace emitovaného světla a detekci tohoto signálu. Údajně měl těsně před smrtí připraven k odeslání článek, kde popisoval „polovodičový systém se třemi kontakty analogický vakuové triodě“, tedy de facto polovodičový tranzistor; článek se však ztratil [15]. Jelikož neměl Losev žádné spolupracovníky, jeho poznatky nebyly dále rozvíjeny a upadly téměř v zapomnění. Není to však pravda zcela, například v díle KARLA PÁTKA (1927–1967, významný odborník na luminiscenci a autor prvního čs. laseru) narazíme na termín Losevův jev, který zde nahrazuje pojem injekční elektroluminis-

²Vnitřní fotoelektrický jev probíhá tak, že foton o dostatečné energii je absorbován polovodičem a elektron z valenčního pásu přeskočí do vodivostního pásu a může vytvářet elektrický proud. Oproti tomu vnější fotoelektrický jev (za jehož vysvětlení získal Nobelovu cenu Albert Einstein) popisuje uvolnění elektronu ven z materiálu po absorpci vhodného fotonu.

A Note on Carborundum.

To the Editors of Electrical World:

SIRS:—During an investigation of the unsymmetrical passage of current through a contact of carborundum and other substances a curious phenomenon was noted. On applying a potential of 10 volts between two points on a crystal of carborundum, the crystal gave out a yellowish light. Only one or two specimens could be found which gave a bright glow on such a low voltage, but with 110 volts a large number could be found to glow. In some crystals only edges gave the light and others gave instead of a yellow light green, orange or blue. In all cases tested the glow appears to come from the negative pole, a bright blue-green spark appearing at the positive pole. In a single crystal, if contact is made near the center with the negative pole, and the positive pole is put in contact at any other place, only one section of the crystal will glow and that the same section wherever the positive pole is placed.

There seems to be some connection between the above effect and the e.m.f. produced by a junction of carborundum and another conductor when heated by a direct or alternating current; but the connection may be only secondary as an obvious explanation of the e.m.f. effect is the thermoelectric one. The writer would be glad of references to any published account of an investigation of this or any allied phenomena.

NEW YORK, N. Y.

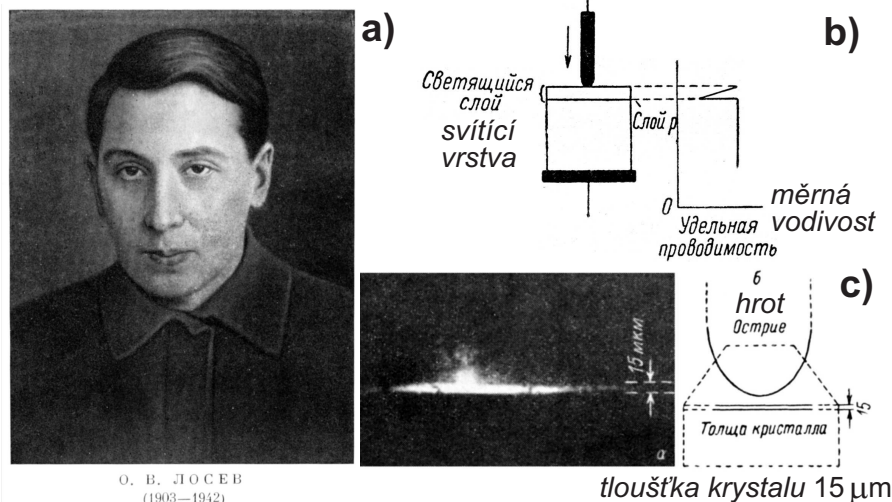
H. J. ROUND.

Obr. 3. Nejstarší známá zpráva o elektroluminiscenci diody (zde tvořené kovovým hrotem na krystalu karbidu křemíku) podaná H. J. Roundem v roce 1907 [8].

cence [7]. Domníváme se, že v případě Loseva skutečně nejde o pohádku ve stylu „sovětští vědci vynalezli všechno jako první“, nýbrž o tragický příběh nadaného vědce, který v stalinském režimu neměl naději vyniknout. Bohužel, jeho poznatky tak nepřispěly k pokroku vědy a musely být znovu objeveny jinde.

3. První LED jako vedlejší produkt snahy o polovodičový laser

Vznik prvních skutečných svítivých diod je tak spojen až s obrovským rozvojem polovodičového výzkumu v padesátých letech 20. století po objevu tranzistoru (1947) a poněkud překvapivě také s vynálezem laseru. Prvními podrobně zkoumanými polo-



Obr. 4. Ruský technik O. V. Losev (a) a jeho pokusy se „svítícím kontaktem“ na karbidu křemíku. Schéma a průběh vodivosti diody (b) je doplněné fotografií svítící vrstvy (c) (upraveno z [11]).

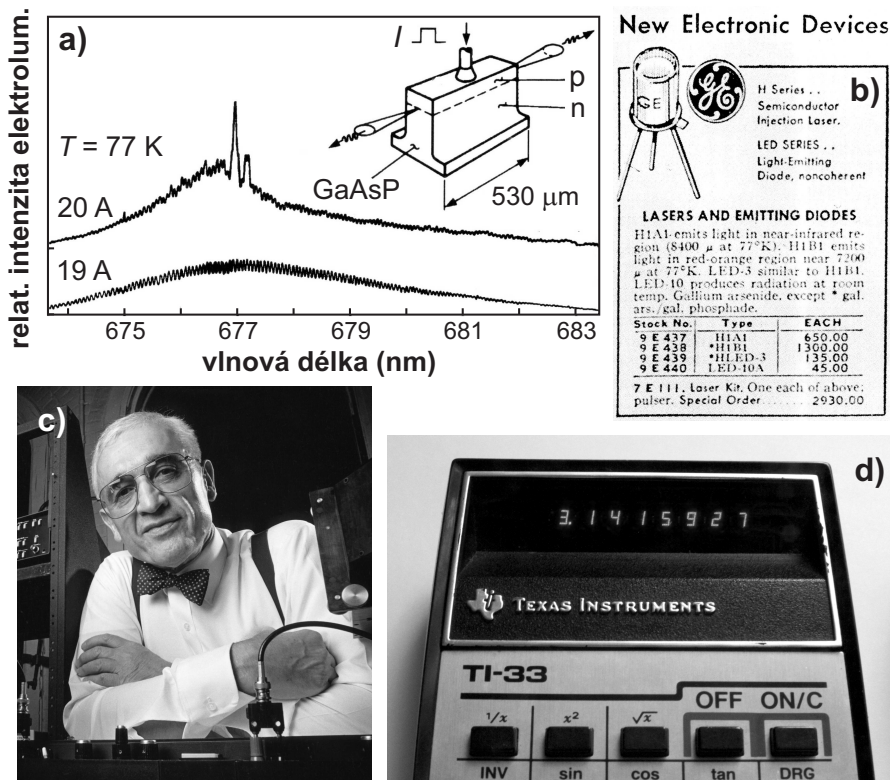
vodiči byly germanium a křemík, z nichž byly vyráběny první součástky – tranzistory a diody. Dále se však hledaly i jiné polovodičové materiály lépe vyhovující pro určité aplikace, mezi nimi asi nejvýznamnější byl arsenid gallitý GaAs. Na diodách z GaAs (a několika dalších materiálů) pak pozoroval v polovině 50. let infračervenou elektroluminiscenci R. Braunstein v laboratořích americké firmy RCA (Radio Corporation of America). Ke vzniku prvních LED však pomohla i náhoda, která, jak známo, přejde připraveným. Těmi byli Robert H. Rediker a kolegové v Lincoln Laboratory na MIT (Massachusetts Institute of Technology), kteří začali zkoumat tehdy nový polovodič GaAs s cílem vyrobit diody s velmi rychlým spínáním, což se posléze podařilo. Nicméně pro pochopení jistých rozdílů mezi vyrobenými diodami se vědci rozhodli využít měření elektroluminiscence. Rediker popsal tento klíčový bod takto (volný překlad podle [10]): *Rozhodl jsem se, že bychom měli diagnostikovat naše dva typy GaAs diod pomocí luminiscence při teplotě 77 K [teplota kapalného dusíku – velmi vhodného k chlazení různých zkoumaných materiálů] ... Našli jsme kolegu, který měl spektrometr, a když jsme pak měřili luminiscenci difúzně vyráběné diody pod napětím v propustném směru, výstup z detektoru zcela zahltil zapisovač. Rozsah zapisovače musel být zvýšen nejméně o tři řády a štěrbinový spektrometr zavřený téměř na nulu, aby se signál zobrazil. Tak jsme objevili vysoce účinnou elektroluminiscenci ... a uvědomili jsme si, že by mělo být možné na tomto základě udělat laser ... Práce pak byla prezentována na Solid-State Device Research Conference v červnu 1962 ... odkud také další badatelé odjeli s přesvědčením, že polovodičový laser z GaAs je možný. Tak byl odstartován laserový závod, my jsme o tom ovšem nevěděli, a tak jsme nepostupovali nejrychleji, jak by bylo bývalo možné.* Zde se nám tedy objevuje avizovaný laser. V té době byly lasery obrovským hitem – první laser (z krystalu rubínu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, buzený bleskovou výbojkou) byl sestaven nedlouho předtím, v roce 1960 Theodorem H. Maimanem

v Hughes Research Laboratories. Jakmile se tedy objevila naděje na výrobu nového typu laseru z polovodiče, rozběhl se „tajný“ závod: kdo to dokáže jako první. Ten závod byl opravdu rychlý – ještě v téže roce během listopadu a prosince čtyři nezávislé skupiny (dvě z fy General Electric (GE), po jedné z MIT a fy IBM – International Business Machines) publikovaly články o svých polovodičových laserech! Zvítězil Robert N. Hall z GE. První polovodičové lasery ovšem nebyly příliš praktické součástky, měly nízkou účinnost a především pracovaly s vysokými proudovými hustotami za kryogenních teplot (v kapalném dusíku) – při pokojové teplotě byly nepoužitelné. Šlo však o významný první krok, který demonstroval, že lasery mohou být založeny na polovodičích a jejich rozměry mohou být mnohonásobně menší (zlomky milimetru) než u tehdy převládajících plynových laserů (desítky cm až metry). V dalších letech šel pokrok polovodičových laserů ruku v ruce s pokrokem polovodičových technologií.

Světlo emitující diody se tak staly *vedlejšími produkty snahy o polovodičový laser*. Zásadní přitom byl příspěvek NICKA HOLONYAKA (*1928), který byl prvním doktorandem slavného Johna Bardeena, dvojnásobného nositele Nobelovy ceny. Holonyak později v laboratořích GE vyvinul technologii, jíž bylo možné vyrobit kvalitní směsný polovodič (čemuž mnozí vědci nevěřili a tvrdili, že taková slitina bude nehomogenní a plná defektů). Konkrétně šlo o slitinu GaAs a GaP, tedy $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (jde vlastně o záměnu některých atomů As za P), která umožnila posunout emisi GaAs z infračervené oblasti ke kratším vlnovým délkám a vyrobit první diody a polovodičové lasery emitující viditelné červené světlo – to vše také ještě v roce 1962 (obr. 5a) [2]. Směsné polovodiče jsou zásadní pro výrobu řady polovodičových součástek, neboť mnohé vlastnosti polovodičové slitiny – zejména šířka zakázaného pásu, mřížková konstanta atd. – se spojitě mění od jednoho „čistého“ materiálu ke druhému (viz čáry na obr. 2). Tím se rozšiřuje paleta dostupných polovodičových materiálů z několika vhodných materiálů na téměř spojitě spektrum.

První viditelný polovodičový laser vzbudil velkou pozornost, jak dosvědčuje zajímavý citát z článku H. Manchestera z února 1963 v časopise Reader's Digest [6]: *Nejnovější vzrušující vynález laseru ve firmě General Electric může jednou poslat elektrickou žárovku do výslužby. Zatímco záření předchozích [polovodičových] laserů bylo neviditelné, tento vyzařuje v červené oblasti spektra. Výzkum pokračuje a inženýři z GE doufají v sestrojení laseru, který bude přeměňovat běžný elektrický proud na bílé světlo s velkou účinností.* Předpověď to byla skvělá, ale naplnila se až po více než 30 letech a v jiných firmách, jak uvidíme dále.

Firma GE po několika letech, překvapivě, vývoj svítivých diod ukončila (i když nějakou dobu první LED a lasery prodávala, viz obr. 5b). N. Holonyak se vrátil na University of Illinois do laboratoře J. Bardeena, kde setrval až do odchodu do důchodu v roce 2013 a učinil zde mnoho dalších významných vynálezů v oblasti polovodičů. Technologii vyvinutou Holonyakem potom jako první uvedla do výroby chemická firma Monsanto. Do této firmy pak přišel (1967) první Holonyakův doktorand GEORGE CRAFT, který zde v r. 1969 dosáhl průlomu, když pomocí dopování dusíkem vyrobil první žlutou LED. První aplikací sériově vyráběných LED byly indikační světýlka a sedmisegmentové alfanumerické displeje, např. pro první kalkulačky (obr. 5d) – tím se zabývaly především fy Hewlett-Packard a Texas Instruments. Telekomunikační firma AT&T zase využívala LED pro indikaci v telefonních ústřednách a pro osvětlení tlačítek telefonů. V jejích Bellových laboratořích byla také vyvinuta techno-

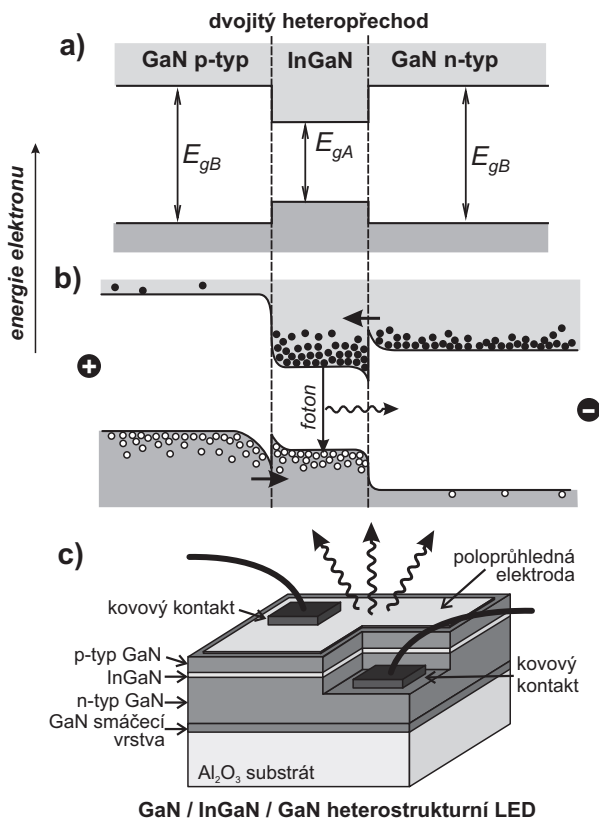


Obr. 5. (a) Emisní spektra prvního polovodičového laseru ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) emitujícího viditelné světlo – práh pro start laserování je mezi 19 a 20 A, kdy se spektrum zúží a zřetelněji jsou vidět módy Fabriho–Perotova rezonátoru. Vložený obrázek ukazuje schéma součástky. (b) Obrázek z katalogu elektronických součástek z roku 1965 ukazuje nabízené výrobky firmy GE, lasery (pracující při 77 K) za 650 a 1300 USD, diody (fungující i za pokojové teploty) za 135 a 45 USD [10]. (c) Prof. Nick Holonyak ve své laboratoři na University of Illinois (foto E. Segrè Visual Archives AIP). (d) Jedno z prvních významných použití červených LED v displejích elektronických kalkulačků, zde typ TI-33, vyráběných firmou Texas Instruments v 70. letech 20. století (foto J. Valenta, 2013).

logie pro výrobu zeleně svítících LED z GaP s příměsí dusíku. Od počátku 70. let tak byly dostupné už tři typy LED (s barvou červenou, žlutou a zelenou) s nízkou kvantovou účinností nepřekračující desítiny procenta.

4. Polovodičové heterostruktury

Zásadní zlepšení účinnosti LED přineslo využití *heterostruktur*, které navrhl v 60. letech HERBERT KROEMER. Na dvojité heterostruktuře AlGaAs/GaAs byl založen první polovodičový laser spojitě pracující při pokojové teplotě, který realizovala roku 1970 skupina Ž. Alfjorova v Leningradě a skoro současně Bellovy laboratoře v USA. (Kroemer s Alfjorovem se roku 2000 podělil o polovinu Nobelovy ceny za fyziku [3], druhou polovinu získal J. Kilby za vynález integrovaného obvodu [13].)



Obr. 6. Energetické schéma dvojitého heteropřechodu bez napětí (a) a při zapojení v průstředném směru (b), jako příklad je zvolena heterostrukturní $p\text{-GaN}/\text{InGaN}/n\text{-GaN}$ (která byla základem první účinné modré LED). (c) Schéma diody založené na výše uvedené heterostruktuře; rozměr hrany odříznutého krystalku jedné LED je typicky několik desetín milimetru.

Podstata *heterostruktur* je prostá – jde o spojení dvou a více polovodičů různého chemického složení. Rozhraní mezi dvěma různými polovodiči se nazývá *heteropřechod*. Nejčastěji se vytvoří tak, že se na podložku deponují postupně vrstvy polovodičů různého složení. U LED pak spočívá nejjednodušší využití heteropřechodů v tom, že do oblasti $p\text{-}n$ přechodu „vložíme“ tenkou vrstvu polovodiče, který má poněkud užší zakázaný pás než původní polovodič tvořící $p\text{-}n$ přechod (obr. 6). Základní výhody jsou dvě:

- (1) Elektrony i díry mají ve střední vrstvě energetické minimum, tedy tam „padají jako do jámy“ a mohou vzájemně rekombinovat (obr. 6).
- (2) Vyzářený foton má menší energii, než je šířka zakázaného pásu okolního polovodiče – toto prostředí je pro něj tedy průhledné a foton vychází bez zbytečných ztrát ven z diody.

Navíc, pokud by střední vrstva ve výše zmíněném dvojitém heteropřechodu byla

tenká pouhých několik nanometrů, pak by se objevil kvalitativně nový efekt, který nazýváme *kvantově-rozměrovým jevem* a příslušné struktury říkáme *kvantová jáma*. Podstatou jevu je kvantování povolených stavů kinetické energie pohyblivých elektronů a děr spojené s rozšiřováním efektivního zakázaného pásu při klesajícím rozměru kvantové jámy [14]. V takovém případě získáváme další parametr umožňující ladit elektronické vlastnosti součástky – tedy rozměr kvantové jámy – a další výhody jako zvýšení pravděpodobnosti a rychlosti emise fotonů. Kvantové jámy se hojně využívají zejména v laserových diodách [9].

Praktická realizace takových heterostruktur je ovšem dosti komplikovaná. Základem technologie výroby je postupné nanášení tenkých vrstev polovodičů na vhodnou krystalickou podložku. Tomu se říká epitaxe. Dnes se většinou používá epitaxe z plynné fáze, a to konkrétně MOCVD – Metal Organic Chemical Vapour Deposition, tedy chemická depozice z par „organických sloučenin s kovy“. Srdcem technologického zařízení je reaktor, uzavřená trubka, v níž je umístěna krystalická podložka, která je vyhřívána (například safír³ Al_2O_3 pro růst důležitého polovodiče nitridu gallia GaN). Celý prostor je na počátku velmi pečlivě vyčerpán a pak se do reaktoru pustí plyny obsahující základní složky budoucího polovodiče – v případě GaN to bude prostě amoniak NH_3 jako zdroj dusíku a pro gallium (což je kov podobný cínu) trimethylgallium – tedy sloučenina gallia s třemi organickými chemickými skupinami ($-\text{CH}_3$), což je kapalina, která se musí odpařit. V případě růstu dopovaného polovodiče musíme přidat vhodné množství dalšího plynu nesoucího atomy dopantu. Na vyhřáté podložce tyto výchozí látky reagují a vytváří krystal polovodiče, ostatní produkty jsou plynné a jsou posléze odčerpány do odpadu. V praxi závisí úspěšný epitaxní růst na velkém množství přesně nastavených parametrů, takže není divu, že si výrobci přesné „recepty“ pečlivě chrání jako své vzácné „know-how“.

Ještě jsme nezdůraznili podstatnou věc – při epitaxi nelze kombinovat libovolné krystalické materiály. Polovodiče, které mají být kombinovány, musí jednak mít stejný typ krystalické struktury, jinak se na sebe atomy nenapojí chemickými vazbami. Navíc mřížková konstanta (vzdálenost mezi atomy) těchto krystalů musí být velmi podobná – rozdíl maximálně několika procent (představme si, že spojujeme lego-kostičky stejného tvaru, ale s poněkud různým rozměrem; to by šlo, jedině pokud nejsou rozměry moc rozdílné a pokud jsou kostičky udělány z dostatečně pružného materiálu). To je hodně velké omezení! Naštěstí jsou tu výše zmíněné směsné polovodiče, u nichž lze mřížkovou konstantu ladit (viz obr. 2).

Celá tato technologie je nejen náročná, ale pochopitelně také velmi drahá (obvykle je třeba nanést nejméně pět různých vrstev polovodičů, vyleptat litografií určité struktury a ještě nanést kovové kontakty). Přesto dnes stojí jednotlivé účinné LED (vyráběné metodou MOCVD) třeba i jen pár korun. Jak je to možné? To je takové kouzlo polovodičové technologie, které se uplatnilo už u integrovaných obvodů (tzv. čipů) – masová výroba velkého množství součástek najednou. U LED je možné vyrobit na jedné kruhové podložce o průměru např. 3 palce (asi 7,5 cm) současně asi 45 tisíc diod! Ty se pak automaticky otestují, plátek se rozřeže na jednotlivé kusy, přidají se kontakty a pouzdro. Nakonec se součástky opět testují a třídí podle vlastností – ty

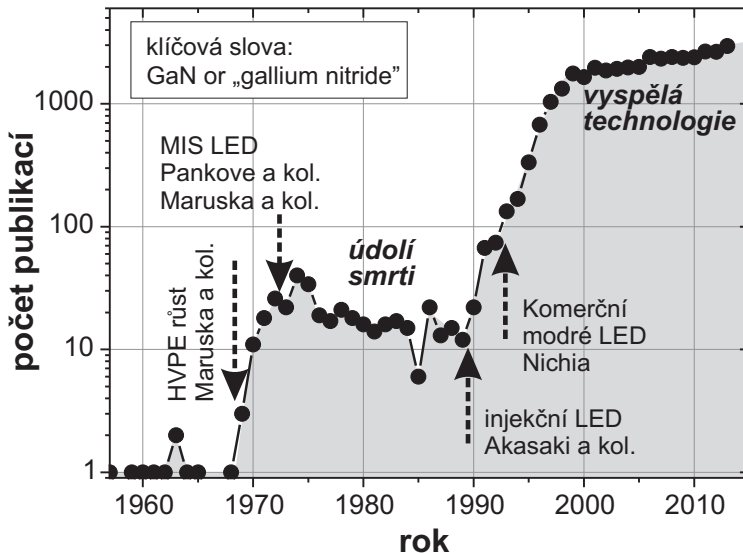
³Autor si není jistý, zda je správnější český termín pro syntetický čistý krystal oxidu hlinitého Al_2O_3 safír nebo korund. V anglicky psané vědecké literatuře se setkáte převážně s názvem safír (sapphire).

nejlepší mohou jít třeba do náročných osvětlovacích systémů, ty horší na indikační a ozdobná světýlka.

Díky využití heterostruktur a kvantových jam se objevily velmi účinné červené a infračervené LED v 80. letech 20. století; zlepšení účinnosti LED jiných barev a především výroba kvalitní modré LED se dlouho nedařily. Přitom aplikační možnosti by byly obrovské, proto se do úsilí o vývoj modré LED pustilo koncem 60. let 20. století velké množství laboratoří, včetně nejvýznamnějších elektronických firem. O tom pojednává poslední část článku.

5. Vyřešení modrého problému

Základní kameny pro zrod modrých LED byly položeny v americké firmě RCA založené Davidem Sarnoffem. To byla svého času obří firma známá hlavně produkcí barevných televizorů. V době prosperity si tak mohla dovolit financovat velkorysé výzkumné středisko v Princetonu (New Jersey). Právě zde v roce 1968 šéf divize materiálového výzkumu JAMES TIETJEN připadl na myšlenku, že by stačilo doplnit zelenou a červenou LED o modrou a bylo by možné vyrábět velké barevné ploché televize, které lze pověsit na zeď. Zvolil za vhodný materiál nitrid gallia GaN a obrátil se na mladého spolupracovníka HERBERTA P. MARUSKU (*1944). Ten měl zkušenosti s růstem GaAsP pomocí metody HVPE (Halid Vapor Phase Epitaxy). Do té doby se podařilo GaN připravit jen jako malé krystalky reakcí čpavku se zahřátým kapalným galliem. Maruska upravil HVPE metodu: nejprve se vytváří plynný GaCl reakcí páry HCl s kapalným galliem, a pak se přivádí nad podložku, kde se reakcí s NH_3 deponuje GaN. Jako substrát použil Al_2O_3 (safír), protože byl v laboratořích k dispozici – tento materiál je dodnes nejvíce používanou podložkou pro růst GaN! Zakrátko se mu podařilo nechat narůst první monokrystalické vrstvy GaN – zpráva o tom měla velký ohlas v polovodičovém průmyslu a některé firmy rychle zahájily výzkum GaN – např. Philips nebo Bellovy laboratoře. Pak bylo třeba věnovat se otázce dopování, která se ukázala hlavním problémem, neboť nominálně čisté vrstvy GaN se chovaly jako polovodič n -typu a nebylo jasné, co je příčinou. Tomuto problému se v RCA věnovali věhlasní odborníci na polovodiče JACQUES PANKOVE (*1922) a EDWARD MILLER (vyzkoušeli postupně implantaci 35 různými prvky). Mezitím roku 1970 Maruska odešel na Stanford University udělat si doktorát – tehdy totiž dovršil 26 let a nepodléhal tak případnému povolání do války ve Vietnamu (v RCA byl od tohoto chráněn, neboť výzkum GaN byl podporován Ministerstvem obrany USA). Na doktorát získal stipendium RCA s tím, že během něj musí udělat modrou LED na bázi GaN. Problém s p -typovým dopováním se sice nedařilo vyřešit, ale už roku 1971 byla v RCA demonstrována první modrá dioda z GaN, která byla typu MIS (metal-insulator-semiconductor) – tedy šlo o přirozeně n -typový krystal GaN, který byl z jedné strany převeden na „izolující GaN“ pomocí dopování zinkem, na nějž byl přiložen kontakt z india (to je vlastně výše popsaná Schottkyho dioda). Maruska svůj doktorský úkol také vyřešil obdobně (1972), ale využil lepší dopování hořčíkem (používané dodnes). Naneštěstí byl výzkum GaN v RCA nakonec zrušen roku 1974, neboť zakladatel a ředitel D. Sarnoff zemřel a vedení převzal jeho syn Robert, který měl sen udělat z RCA přední firmu v oboru počítačů a špatným vedením způsobil firmě velké finanční problémy. Jednou z obětí škrtů byl i výzkum GaN. Maruska tak musel odejít, a ačkoliv byl přesvědčen, že cíl není daleko,



Obr. 7. Vývoj počtu publikací týkajících se GaN materiálů ilustruje tzv. S-křivku typickou pro vývoj nových technologií. Zlomový počín (zde Maruskova práce) je následován exponenciálním růstem zájmu, který ale přejde do poklesu, pokud se nepodaří vyřešit v jisté době všechny zásadní problémy a nedojde ke komercializaci produktu. Pak nastává tzv. údolí smrti, tj. odliv financí – v případě GaN je téměř 20 let dlouhé! Teprve po vyřešení zásadních problémů nastává další exponenciální růst, komercializace a ustavení standardní technologie, která už se pouze drobně inovuje. (Data z databáze INSPEC (do roku 1975) a Web of Science (od roku 1976).)

nenalezl místo, kde by mohl ve vývoji modré LED z GaN pokračovat. Výzkum GaN byl totiž zastaven i v dalších laboratořích v USA a Evropě, neboť problém růstu kvalitních krystalů a zejména *p*-dopování se nepodařilo vyřešit během „intervalu trpělivosti firemních managerů“, tj. asi pěti let (obr. 7).

Byla ovšem země, kde díky specifickým podmínkám financování mohl výzkum GaN pokračovat. Bylo to Japonsko. A tím se dostáváme k aktuální Nobelově ceně. ISAMU AKASAKI (*1929) začal pracovat na výzkumu AlN a GaN ve firmě Matsushita (Panasonic), kde se mu podařilo poprvé nechat narůst GaN pomocí metody MBE (epitaxe z molekulárních svazků) [1]. Díky tomu získal (z dnešního pohledu dlouhodobé) financování od japonské vlády a zaměřil se na snížení koncentrace defektů v GaN; podařilo se mu vyrobit modrozelenou LED s rekordní účinností 0,12%. Roku 1981 pak přešel na univerzitu v Nagoji a začal používat depozici pomocí MOCVD. Zásadním zlom pak přinesl nápad použít mezivrstvu, tzv. smáčecí (nárazníkovou) vrstvu (buffer layer) z AlN na povrchu safírového substrátu. Tato vrstva byla deponována za nižších teplot, takže byla „pružná“ a mohla snížit napětí a počet defektů v narostlém krystalu GaN. (Zde je nutné zdůraznit, že do té doby byla koncentrace defektů v GaN rostlém na safíru extrémně vysoká, neboť nesoulad mřížkových konstant je zde 16%, o řád více než při běžné heteroepitaxi). Výsledkem byly roku 1985 první opticky kvalitní monokrystalické vrstvy s velmi sníženou koncentrací defektů. Na této práci měl hlavní podíl Akasa-

kiho student HIROŠI AMANO (*1960). Pak už zbývalo jen dořešit problém p -dopování a k tomu pomohla náhoda. Při zkoumání hořčičkem dopovaných GaN krystalů v elektronovém mikroskopu se ukázalo, že ozařování elektronovým paprskem způsobuje aktivaci p -dopování (později se vyjasnilo, že příčinou je dehydrogenace – uvolnění vodíku, který byl navázán na hořčík (Mg-H) a bránil jeho funkci jako akceptoru). Tak bylo ihned možné realizovat první modře emitující injekční LED z GaN (1989).

Mezitím nezávisle pracoval na stejném problému ŠÚDŽI NAKAMURA ve firmě Nichia [4]. Během 80. let mu byl uložen úkol zavést růst polovodičových krystalů a následně i výrobu LED. Nakamura se rozhodl zkusit i výrobu modré LED a správně usoudil, že k tomu bude třeba zavést moderní metodu růstu krystalů, tedy MOCVD. Aby se naučil metodiku, jel na stáž (1988/89) na universitu v Gainesville (Florida). Zde, podle svých vlastních slov, zjistil, že bez doktorátu a publikací je brán pouze jako méněcenný technik. Rozhodl se tedy, že si doma dodělá doktorát na univerzitě v Tokušimě a k tomu potřeboval asi tak čtyři publikace. Místo toho, aby konkuroval hlavnímu směru výzkumu, který sázel na ZnSe, zvolil „odvržený“ materiál GaN, jenž sliboval snadnější publikování. Do Japonska se vrátil v březnu 1989, kdy Akasakiho skupina v Nagoji dokončovala první modrou LED. Zpoždění však Nakamura zakrátko dohnal; především díky nápadité modifikaci své MOCVD aparatury (to byl jeho první patent) a nápadu použít „nízkoteplotní“ smáčecí vrstvu GaN na safírové podložce. Pak ještě vyřešil aktivaci Mg-dopování žíháním v dusíkové atmosféře. Jak vidíme, řešení obou těchto klíčových problémů sice přišlo později než v Nagoji, ale bylo snadněji použitelné pro průmyslovou výrobu. Navíc přidal návrh první dvojité heterostruktury s aktivní vrstvou InGaN (obr. 6). Tím dokázal roku 1992 vyrobit modré LED s účinností o řád lepší, než měl Akasaki a kol. Během roku byla připravena sériová výroba a na podzim 1993 Nichia oznámila uvedení jasných modrých diod na trh, což vyvolalo senzaci [12]. Následovaly další úspěchy: využití kvantových jam, bílá dioda, modrý polovodičový laser atd. Nicméně, nakonec došlo k tak velkým rozporům Nakamury s vedením firmy, že roku 2000 Nakamura využil nabídku z kalifornské univerzity v Santa Barbaře a přijal zde místo profesora (nyní je již americkým občanem). Nichia a Nakamura pak vedli vzájemné soudní spory, které nakonec skončily (2005) smírně a Nakamura získal asi 9 milionů dolarů. V Japonsku je tento příběh přijímán velmi kontroverzně; jedni oceňují, že to vedlo k zlepšení vztahu firem k zaměstnancům, druzí viní Nakamuru z pošlapání zvyků a nepsaných etických pravidel. Zajímavým dovětkem jsou události, které nastaly po udělení Nobelovy ceny Nakamurovi. Ten navrhl firmě Nichia, aby urovnali své vztahy a udobřili se. Nichia však tuto nabídku veřejně odmítla! A přitom, z obchodního hlediska, by pozitivnější spojení s Nakamurovým oceněním jistě bylo přínosné.

6. Závěr

V tomto článku věnovaném Nobelově ceně za fyziku pro rok 2014 jsme popsali elektroluminiscenční diody a historii jejich zkoumání a technologického vývoje. Pojednání o tom, jak modré (a jiné) vysoce účinné LED vyvolaly revoluci v osvětlovací technice, věnujeme samostatnou druhou část článku.

Tuto část pojednání ještě uzavřeme úvahou, zda výběr tří laureátů Nobelovy ceny za fyziku v roce 2014 (obr. 8) byl jednoznačný. Jak byste vy, se znalostí popsané his-



Obr. 8. Nositelé Nobelovy ceny za fyziku pro rok 2014 se děkují obecenstvu po skončení svých nobelovských přednášek dne 8. prosince 2014 ve Stockholmu. Zleva stojí prof. Per Delsing (předseda Nobelova výboru pro fyziku), Šúdži Nakamura, Isamu Akasaki a Hiroši Amano. Foto Jan Valenta, 2014.

torie, vyřešili úkol vybrat maximálně tři osoby, které budou oceněny za „modrou LED a související pokrok v osvětlovací technice“? Z pohledu autora by Nakamura byl nepochybným laureátem za vyřešení masové průmyslové výroby modrých a bílých LED. Koho zvolit z nagojské skupiny? Známeho profesora Akasakiho, který „držel vlajku“ GaN výzkumu v těžkých dobách či jeho doktoranda Amana, který zřejmě udělal přelomová technologická vylepšení vlastníma rukama? Podle dřívější filozofie Nobelova výboru by byl oceněn pouze Akasaki. Nyní ovšem při volbě obou, Akasakiho i Amana, nezbylo místo pro Holonyaka, který má evidentně nejvíce „zářezů“ v historii polovodičových zdrojů světla. Sice již odešel do penze, ale je pouze o tři měsíce starší než Akasaki. Co všechno hrálo roli při nelehké volbě se pravděpodobně nikdy nedozvíme.

L i t e r a t u r a

- [1] AKASAKI, I.: *Renaissance and progress in nitride semiconductors – my personal history of nitride research*. Mat. Res. Soc. Symp. 639 (2001), G8.11.
- [2] HOLONYAK, N.: *From transistors to light emitters*. IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron 6 (2000), 1190–1200.
- [3] HULICIUS, E., VELICKÝ, B.: *Heterostruktury, které slouží všem*. Vesmír 80 (2001), 32–34.

- [4] JOHNSTONE, B.: *Brilliant! Shuji Nakamura and the revolution in lighting technology*. Prometheus Books, Amherst, NY, 2007.
- [5] LOSEV, O. V.: *U istokov poluprovodnikovoj tehniki, izbrannyje trudy (rusky)*. Izdatelstvo Nauka, Leningrad, 1972.
- [6] PALUCKA, T.: *50 year ago: how Holonyak won the race to invent visible LEDs*. MRS Bull. 37 (2012), 963–966.
- [7] PÁTEK, K., NEUMANOVÁ, M.: *Elektroluminiscence – světlo budoucnosti*. Nakladatelství ČSAV, Praha, 1965.
- [8] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscenční spektroskopie II*. Academia, Praha, 2010.
- [9] PELANT, I., VALENTA, J.: *Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři*. Academia, Praha, 2014.
- [10] REDIKER, R. H.: *Semiconductor diode luminescence and lasers – a perspective*. IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron 6 (2000), 1355–1362.
- [11] ROUND, H. J.: *A note on carborundum*. Electrical World 309 (1907), 879.
- [12] VALENTA, J.: *Modrá záře nad GaN*. Vesmír 76 (1997), 309–310.
- [13] VALENTA, J.: *Integrovaný obvod – základní kámen informační revoluce*. Vesmír 80 (2001), 24–31.
- [14] VALENTA, J., DIAN, J.: *Polovodičové kvantové tečky*. PMFA 42 (1997), 293–301.
- [15] ZHELUDEV, N.: *The life and times of the LED – a 100-year history*. Nature Photonics 1 (2007), 187–190.
- [16] Na oficiální stránce www.nobelprize.org najde čtenář mnoho dokumentů o Nobelových cenách a laureátech.