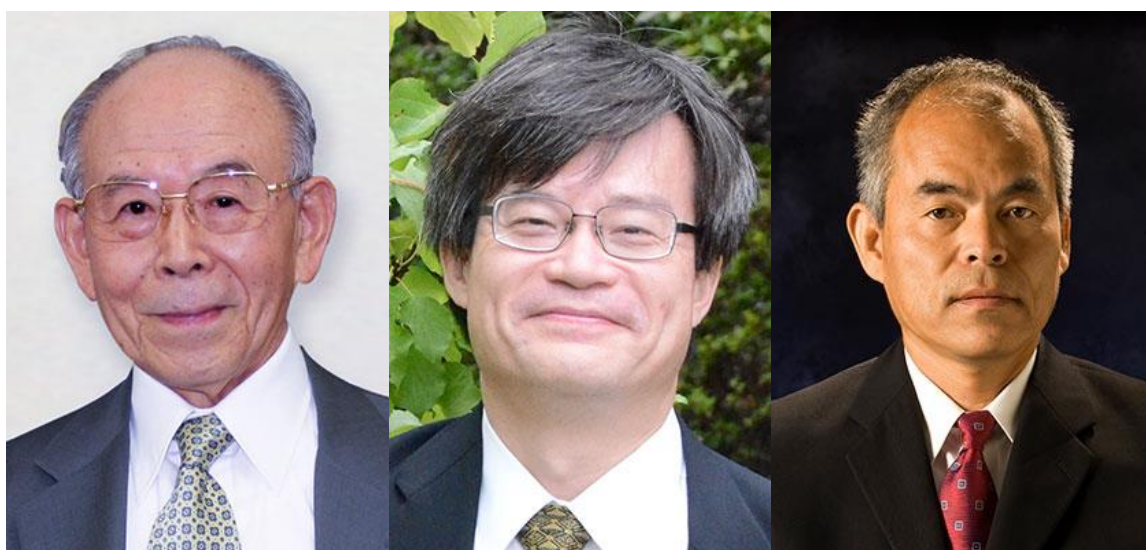


О.Є. Беляєв, В.О. Кочелап

ЧАРІВНІ ПОДОРОЖІ У БЛАКИТНЕ СВІТЛО

Fascinated Journeys into Blue Light. Саме так назвав свою Нобелівську лекцію один з лауреатів Нобелівської премії 2014 року з фізики професор Ісаму Акасакі. Як відомо, в жовтні 2014 року Нобелівський комітет повідомив, що премія з фізики присуджена японським вченим Ісаму Акасакі, Хіросі Амано й американцю японського походження Судзі Накамура за розробку блакитних оптичних діодів, які дали можливість впровадити яскраві та енергозберігаючі джерела світла.



Ісаму Акасакі

Хіросі Амано

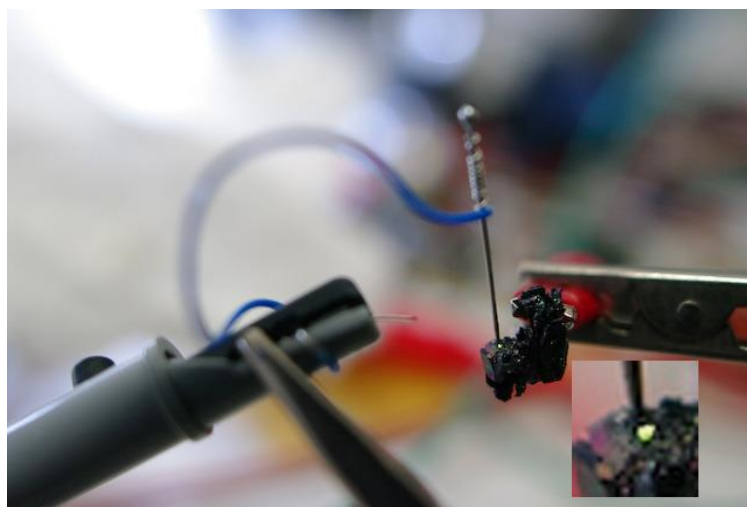
Судзі Накамура

У коментарі Нобелівського комітету було зазначено: «Світлодіоди червоного і зеленого діапазонів були придумані давно, але нам не вистачало діодів синього. Якщо є червоний, зелений і блакитний – отримуємо біле світло. Так ще Ньютон показав. Тепер, завдяки блакитному світлодіоду, ми можемо отримати біле світло і лампочки можна використовувати дуже довго. Ця технологія замінює інші технології, і кожен з нас носить її в кишені».

Історія з цим відкриттям зайвий раз показує, як фундаментальні дослідження змінюють наше життя. Хоча на це потрібен час. Іноді досить тривалий. Тому, на наш погляд, цікаво повернутись років на сто. У 1907 році Генрі Раунд, асистент Гільєрмо Марконі, Нобелівського лауреата 1909 року, вперше спостерігав випромінювання кристала карборунду (карбід кремнію) при проходженні струму крізь точковий контакт з металом. Це явище, що виникає в контакт метал – напівпровідник, детально дослідив у 20–30-і роки минулого століття радянський вчений Олег Лосєв, який працював у нижньгородській радіолабораторії. Свій діод Лосєв створив також на основі карборунду і спостерігав слабе блакитне і жовтувато-зелене світіння. Хоча коефіцієнт перетворення електричної енергії в світлову був дуже низький, він висловив думку про можливість створення на цій основі безінерційного джерела світла і швидко передачу сигналів на відстані, тобто передбачив народження оптоелектроніки. Тим не менш знадобилось кілька десятиліть для теоретичного

© О.Є. Беляєв, В.О. Кочелап

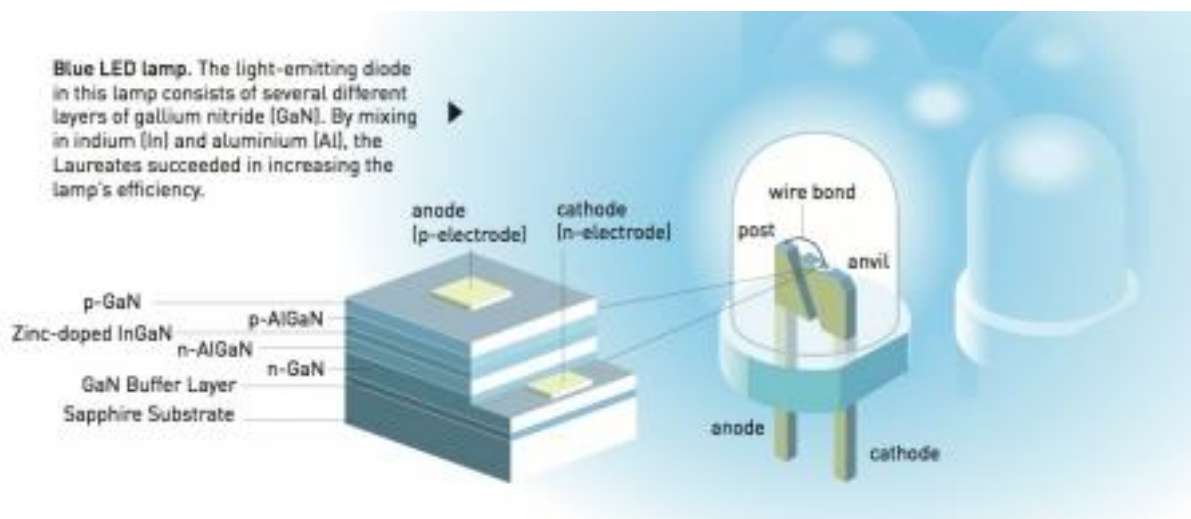
обґрунтування явища електролюмінесценції, а саме, випромінювання світла при проходженні електричного струму. Взагалі, відомі різні механізми електролюмінесценції твердих тіл. Але найбільш ефективним виявився механізм електрон-діркової випромінювальної рекомбінації, який реалізується у напівпровідникових матеріалах. При випромінювальній рекомбінації електрон та дірка анігілюють з випромінюванням світлового кванта – фотона – з енергією, близькою до ширини забороненої зони в електронному енергетичному спектрі матеріалу. Більшість поширених напівпровідників, наприклад A_2B_6 та A_3B_5 сполуки, мають ширину забороненої зони, що відповідає інфрачервоному, ближньому інфрачервоному та довгохвильовому краю видимого спектрального діапазону. Освоєння синього та ультрафіолетового спектральних діапазонів потребує використання широкощілинних напівпровідників, до яких належать нітриди III групи, зокрема, такі сполуки, як GaN та AlGaN. Останні матеріали і були у центрі уваги Нобелівських лауреатів.



Відтворення експерименту Генрі Раунда в 1907 році.
На нижній вставці видно слабе випромінювання зеленого кольору.

Перші пристрої, що випромінювали світло, мали випрямні вольт-амперні характеристики, тобто були діодами. Причина випромінювання світла в них пояснюється утворенням випрямного контакту Шоттки в місці контакту кристала напівпровідника з електродом. При сильному прямому зміщенні переходу у напівпровідник крізь поверхневий потенціальний бар'єр за рахунок тунельного ефекту інжектуються неосновні носії заряду, які рекомбінують з основними носіями заряду в напівпровіднику, випромінюючи фотони. На жаль, для досягнення достатнього рівня інжекції в діоді Шоттки необхідно прикладати досить високі напруги (до 100 В). Більш перспективним було використання $p-n$ переходу. Для того, щоб отримати інтенсивне випромінювання світла, необхідно створити умови, за яких виникають потужні зустрічні потоки електронів та дірок. Для цього напівпровідниковий матеріал неоднорідно легують: частину зразка легують донорами, що постачають електрони, іншу частину – акцепторами, які захоплюють електрони та створюють дірки в заселеності енергетичних електронних станів. На границі між легуваними по-різному областями утворюється перехідний шар, що має назву $p-n$ перехід. Прикладання відповідної різниці потенціалів до двох легуваних областей викликає електричний струм, який в кожній з областей забезпечується відповідними носіями, що існують і в рівновазі, а у перехідному $p-n$ шарі цей струм підтримується нерівноважними електронами та дірками, що інжектуються

назустріч у цей шар. Подальша рекомбінація інжектованих носіїв породжує інтенсивне спонтанне чи стимульоване випромінювання світла. Прилади, що використовують зазначені процеси, називаються світлодіодами (спонтанне випромінювання) чи інжекційними лазерами (стимульоване випромінювання). Такі світлодіоди були створені на основі карбіду кремнію в 60-х роках минулого століття, і хоча ефективність перетворення електричної енергії в світлову була надзвичайно низькою (~0,005%), їх можна вважати праотцями сучасних блакитних світлодіодів. У цей же час були запроваджені технології вирощування напівпровідникових сполук A_3B_5 , що дало революційний поштовх світлодіодній тематиці. Вже в 1962 році Нік Холоньяк (працював в компанії General Electric, потім в Іллінойському університеті) із співавторами повідомив про спостереження когерентного випромінювання видимого (червоного) світла на $p-n$ переході в кристалі GaAsP. Практично в той же період група вчених із Bell Laboratories у Мюррей Хілл під керівництвом Ральфа Логана створила яскраві світлодіоди червоного і зеленого кольору на основі GaP. У Фізико-технічному інституті ім. А.Ф. Іоффе (Росія) під керівництвом Жореса Алфьорова були розроблені численні пристрої для швидкісної оптоелектроніки на основі напівпровідникових гетероструктур, в яких вірогідність випромінювальної рекомбінації досягала 99%. Напівпровідникові світловипромінювальні діоди поступово знаходили різноманітні застосування у повсякденному житті, але проблема отримання синього кольору залишалась невирішеною майже десятиліття. У 1971 році Жак Панков, співробітник RCA (пізніше IBM), провів перші дослідження зі спостереженням випромінювання в синьому діапазоні спектра. Він використовував діод із структурою метал–діелектрик–напівпровідник на основі GaN. Це були перші світлодіоди із GaN, що випромінювали зелене і блакитне світло. У подальшому заміна домішки цинку на магній дала можливість отримати випромінювання на довжині хвилі 430 нм (фіолетове і синє світіння). На жаль, ефективність перетворення була низькою і роботи в цьому напрямку в США були припинені. Основними причинами такого рішення були проблеми, пов'язані з вирощуванням високоякісних плівок нітриду галію і, як на той час вважалося, було принципово неможливим отримати p -тип провідності в цих матеріалах. З такими висновками не погодились в Університеті міста Нагоя (Японія). Професор Ісаму Акасакі разом з учнями, серед яких був Хіросі Аmano, вважав правильним вибір матеріалів нітридів III групи для створення світловипромінювальних діодів синього та ультрафіолетового діапазонів. З часом таку ж думку став поділяти і Суджі Накамура, співробітник Nichia Chemicals, який до цього вважав, що селенід цинку є більш перспективним матеріалом.



У 1986 році Акасакі і Аmano досягли першого успіху – отримали високоякісну плівку нітриду галію. Справа в тому, що структури, які використовуються для виготовлення діодів, представляють собою багатошарові епітаксійні плівки, що вирощуються на певних підкладках. У даному випадку комерційною підкладкою є сапфір. Параметри решіток сапфіру і нітриду галію сильно відрізняються, що приводить до виникнення сильних механічних напружень при вирощуванні плівок. При досягненні критичних товщин напруження релаксують завдяки утворенню великої кількості дислокацій або тріщин, тобто отримані плівки є структурно недосконалими. Акасакі запропонував використовувати складну підкладку (темплейт). Для цього сапфірову підкладку обробляли при певній температурі у парі азоту – процес нітридизації сапфіру. В результаті на поверхні утворювався тонкий шар нітриду алюмінію, після чого вирощували наступні шари нітриду галію.

Над вирішенням другої проблеми, а саме, створення шару GaN зі стабільним *p*-типом провідності, професори Акасакі й Аmano працювали кілька років. Рішення було знайдено дещо несподівано і в деякому сенсі випадково. Вони досліджували діодні структури в скануючому електронному мікроскопі і спостерігали суттєве збільшення світіння діода під дією електронного променя. У подальшому обробка електронним променем була одним з етапів технологічного маршруту виготовлення світлодіодів, і вже в 1992 році Акасакі й Аmano презентували свій яскравий синій світлодіод.

Професор Накамура почав розробку власного синього світлодіода в 1988 році. Два роки по тому він також отримав чудові результати у вирощуванні структурно досконалих плівок GaN. Він запропонував спочатку вирощувати буферний шар GaN при низькій температурі, а ріст наступних шарів – при високій. Треба розуміти, що за цими словами криється тривала і кропітка робота дослідника, який зумів зробити правильні висновки. Накамура також пояснив механізм електронно-променевої обробки для утворення *p*-типу провідності: під дією електронного променя із плівки видаляється водень, який запобігав утворенню стійких акцепторів. Для цього він використав більш простий і дешевий метод, а саме, додаткову термообробку структури.

Упродовж 1990-х років обидві дослідницькі групи успішно працювали над подальшим удосконаленням синіх світлодіодів, намагаючись підвищити їх ефективність і комерційну привабливість. Вони використовували різні сполуки нітриду галію, додаючи алюміній або індій. Структури, що використовувались для створення світлодіодів, ставали все більш складними. Але, безперечно, лауреати своїми відкриттями зробили революцію в галузі технологій освітлювання, а саме, відкрили можливість створення штучного білого світла. Як вже говорилося на початку статті, отримати біле світло можна, змішуючи три кольори спектра: синій + зелений + червоний. Використання світлодіодів дозволяє зробити це двома методами. Перший – використання світлодіодів трьох кольорів. Цей метод найбільш простий у вирішенні проблеми і досить привабливий. Оскільки є можливість, змінюючи інтенсивність кожного кольору, змінювати кольорову температуру, тобто спектр світла, яке сприймається оком, від теплого жовтого до холодного білого. Цей метод використовується в основному для спеціальних застосувань, тому що потребує складне електронне керування приладом. Інший метод – синій світлодіод + люмінофор. Люмінофори – це матеріали, в яких реалізується ефект Стокса – поглинається короткохвильове світло, а випромінюється довгохвильове, причому в залежності від матеріалу спектр випромінювання може бути досить широким. Ясна річ, що при цьому втрачається ефективність перетворення електричної енергії в світлову, тим не менш цей метод на сьогодні є найбільш популярним для створення високоефективних світловипромінювальних джерел світла.

Відкриття світлодіодів є четвертою технологією людства у створенні світла. Ця технологія ще не є повністю конкурентоспроможною з традиційними, але показники росту на її користь. Повертаючись до досліджень, що відзначені Нобелівською премією, слід зауважити, що широкощілинні сполуки і, зокрема, нітриди III групи на основі GaN та AlGaIn є дуже складними матеріалами. Типово вони мають велику кількість дефектів, електрично активних дислокацій тощо. Важливо також, що ці матеріали дуже складно легувати акцепторами для того, щоб отримати діркову провідність. Авторам премії довелося провести дуже великий обсяг досліджень цих матеріалів, щоб встановити основні закономірності та характеристики матеріалів, знайти шляхи до успішних технологій виготовлення однорідних та гетероструктурованих *p-n* переходів у цих матеріалах. Було встановлено, що при застосуванні світлодіодів для освітлення потрібне випромінювання з довжиною хвилі трохи більшою, ніж та, що відповідає забороненій зоні в матеріалі GaN. Автори застосували особливий тип легування випромінювального шару, який, завдяки утворенню донорно-акцепторних комплексів, дозволяє скерувати радіаційну рекомбінацію електронів та дірок через донорно-акцепторне випромінювання, що вирішило задачу отримання випромінювання з необхідною довжиною хвилі. Світловипромінювальні прилади на широкощілинних напівпровідниках працюють при електричних полях та струмах, які є суттєво більшими за такі, що використовуються в аналогічних приладах на базі традиційних A_3B_5 сполук. Це додає значні фізико-технічні проблеми, пов'язані з тепловідведенням, стійкістю контактів і таке інше. Ці проблеми значною мірою були вирішені авторами премії.

Наукове суспільство високо оцінило внесок авторів премії у розвиток науки, технології та приладобудування. Одночасно, слід відзначити, що, як це характерно для важливих наукових напрямів, над проблемою матеріалів на основі нітридів III групи та, зокрема, над проблемою світлодіодів на їх основі працювало багато інших лабораторій та груп дослідників у багатьох країнах. Їх результати також вплинули на розвиток цієї галузі науки та технології. Не були осторонь і науковці України. Так, доречно згадати, що взагалі перше спостереження та інтерпретація явищ, які виникають на границі між електронним та дірковим матеріалом, тобто на *p-n* переході, здійснені академіком В.Є. Лашкар'євим у 1941 р. [1]. Нітриди III групи та споріднені гетероструктури досліджувались в Інституті фізики (ІФ) та Інституті фізики напівпровідників (ІФН) НАНУ. Теплові властивості цих матеріалів, зокрема теплоємність та теплопровідність, вперше були вивчені проф. Б.О. Данільченком (ІФ НАНУ) [2, 3]. Теплові процеси у світлодіодах досліджував в ІФН НАНУ чл.-кор. НАНУ П.Ф. Олексенко [4, 5] (до речі, ці роботи виконувались в співавторстві з майбутнім Нобелівським лауреатом проф. Накамураю). У роботі співробітників ІФН НАНУ [6, 7] було досліджено вплив розігріву носіїв та ґратки в AlGaIn/GaN гетероструктурах при великих напругах та струмах. Було виконано великий цикл робіт із структурних досліджень AlGaIn/GaN матеріалів, розроблено контакти до структур та приладів на основі нітридів III групи, які витримують струми з великою густиною [8], було запропоновано нові пристрої для підсилення інжекції дірок у матеріалах AlGaIn/GaN [9-11], що дало можливість збільшити ефективність перетворення електричної енергії у блакитне випромінювання. Ці та інші наукові і технологічні доробки, накопичений досвід дозволили розпочати в Україні Державну цільову програму з розробки і впровадження енергозберігаючих світлодіодних джерел світла.

У чому полягає революційне значення робіт лауреатів Нобелівської премії? Вони дали шанс людству заощадити небезграничні енергетичні запаси нашої планети. А як же відгукнулася Україна на ці досягнення?

Економіка України є самою енерговитратною по відношенню до європейських країн. Враховуючи перспективи зближення з Європою і неминуче зростання цін на електроенергію, розробка і впровадження енергозберігаючих технологій стають особливо актуальними, оскільки дозволяють підвищити конкурентоспроможність як окремих видів продукції, так і

© О.Є. Беляєв, В.О. Кочелап

економіки нашої країни в цілому. Споживання електроенергії для освітлення в Україні вкрай неефективне. В Україні ще мало використовуються енергозберігаючі джерела світла. Через відсутність державної політики в області освітлення відбувається наповнення вітчизняного ринку енерговитратою неякісною продукцією. Досвід європейських країн, США, Китаю показує, що для максимального підвищення ефективності розвитку енергозберігаючого освітлення необхідне активне втручання держави, незважаючи на те, що економіка функціонує в умовах вільного ринку.

На жаль, в Україні немає цільової програми з енергоощадного освітлення. Державна цільова програма «Розробка і впровадження енергозберігаючих світлодіодних джерел світла та освітлювальних систем на їх основі», суттєвим результатом виконання якої за період 2009–2014 років є комплексне впровадження світлодіодного освітлення на автомобільних дорогах України, транспорті, об'єктах бюджетної сфери та житлово-комунального комплексу з реальною економією близько 40 мільйонів кіловатт-годин електроенергії, була призупинена постановою Уряду в березні 2014 р. При цьому унеможливлено виконання у 2014-2015 роках запланованих суттєвих заходів Програми з впровадження комплексних систем освітлення на значущих соціальних об'єктах.

У той же час суттєвий вплив реалізації завдань і заходів Програми на соціально-економічний розвиток країни полягає у вирішенні проблеми економії електроенергії, що витрачається на освітлення, створення нових робочих місць, відродження в Україні світлотехнічної галузі, збільшення надходжень до бюджету за рахунок постійного нарощування виробництва світлодіодної освітлювальної продукції, покращення екологічного стану за рахунок зменшення викидів в атмосферу вуглецю та виключення з виробництва використання освітлювальних приладів, що містять ртуть.

На жаль, у завданнях і заходах нині діючої Державної цільової економічної програми енергоефективності немає жодного заходу з впровадження сучасних освітлювальних систем.

Досвід розвинених країн світу в організації ринку систем освітлення свідчить про необхідність якнайшвидшого переходу до використання енергозберігаючої освітлювальної техніки, враховуючи, що більше 20% світової електроенергії витрачається на освітлення. Як правило, держава фінансовими та організаційними заходами заохочує такий перехід.

Виходячи з потенційних можливостей існуючих вітчизняних виробництв, створених у процесі виконання Програми, та необхідності завершення запланованих розробок, Національна академія наук України пропонує продовжити виконання завдань і заходів цієї дуже важливої для держави програми, а враховуючи, що вартість світлодіодних освітлювальних приладів ще достатньо висока (хоча і суттєво зменшується з кожним роком), пропонується ввести до програми окреме завдання з розробки, організації виробництва та впровадження як перехідний етап до світлодіодного освітлення, більш дешевих і високоекономічних безелектродних індукційних ламп для освітлення вулиць, прибудинкових територій, промислових об'єктів тощо. При цьому передбачити залучення інвестиційних коштів з реалізацією ряду ефективних механізмів їх повернення, у тому числі з використанням інвестиційних тарифів, фінансового лізингу, енергосервісного контракту, державних гарантій тощо. Хотілося б вірити, що досвід і доробок українських вчених принесуть користь Державі, хоч на Нобелівську премію ми вже не зазіхаємо.

1. В.Е. Лаукарев, Исследование запорного слоя методом термозонда // Известия АН СРСР, серия «Физика». – 1941. – 5, №4-5. – с. 442-456.
2. A. Jezowski, B. Danilchenko, M. Bockowski, I. Grzegory, S. Krukowski, T. Suski, T. Paszkiewicz // Solid State Communs. – 2003. – 128. – p. 69.
3. B.A. Danilchenko, T. Paszkiewicz, S. Wolski, A. Jezowski, T. Plackowski // Appl. Phys. Lett. – 2006. – 89. – 061901.

© О.Є. Беляев, В.О. Кочелап

4. Сукач Г.А., Смертенко П.С., Олексенко П.Ф., Суджи Накамура, Анализ температуры перегрева активной области зеленых СИД на основе нитридов III группы // ЖТФ. – 2001. – **71**, вып.4. – С. 76-79.
5. Сукач Г.А., Смертенко П.С., Олексенко П.Ф., Суджи Накамура, Анализ температуры перегрева активной области гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN с одиночной квантовой ямой // Светодиоды и лазеры. – 2002. – №1-2. – С. 45-47.
6. Vitusevich S.A., Danylyuk S.V., Klein N., Petrychuk M.V., Avksentyev A.Yu., Sokolov V.N., Kochelap V.A., Belyaev A.E., Tilak V., Smart J., Vertiatchikh A., and Eastman L.F., Separation of hot-electron and self-heating effects in two-dimensional AlGaIn/GaN-based conducting channels // Appl. Phys. Lett. – 2003. – **82**, N. 5, p. 748.
7. Danilchenko B.A., Zelensky S.E., Drok E., Vitusevich S.A., Danylyuk S.V., Klein N., Luth H., Belyaev A.E., Kochelap V.A. Hot-electron transport in AlGaInGaN two-dimensional conducting channels//. Appl. Phys. Lett. – 2004. – **85**, N. 22. – p. 5421-5423.
8. *Физические методы диагностики в микро- и нанoeлектронике.* Под общей редакцией А.Е. Беляева и Р.В. Конаковой. – Харьков: ИСМА. 2011. – 384 с.
9. Komirenko S.M., Kim K.W., Kochelap V.A., Zavada J.M. Enhancement of hole injection for nitride-based light-emitting devices // Solid-State Electron. – 2003. – 47. – p. 169-171.
10. Zavada J.M., Komirenko S.M., Kim K.W. and Kochelap V.A. Efficient nitride-based short-wavelength emitters with enhanced hole injection // Institute of Physics, Conference Series. – 2003. – **174**. – p. 401-404.
11. Komirenko S.M., Kim K.W., Kochelap V.A., Zavada J.M. Laterally doped heterostructures for III-N lasing devices // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**, N.24. – p. 4617.

Інститут фізики напівпровідників
ім.В.С.Лашкарьова
НАН України
проспект Науки, 45
03028 Київ