

UN FOTÓN TAN ESQUIVO QUE MERECIÓ UN PREMIO NOBEL DE FÍSICA

A SO ELUSIVE PHOTON THAT DESERVED A NOBEL PRIZE IN PHYSICS

Angel M. Ardila

Grupo de Física Aplicada, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia,
Sede Bogotá, Bogotá, Colombia.

(Recibido: Noviembre/2014. Aceptado: Diciembre/2014)

Resumen

El Premio Nobel de Física de 2014 fue otorgado a tres investigadores de origen japonés: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura, por sus contribuciones al desarrollo de los diodos emisores de luz azul y en consecuencia a los emisores de luz blanca. Se presenta un resumen del desarrollo histórico de la invención de los diodos azules, los problemas que se tuvieron que resolver y se analiza qué tan importante es este desarrollo como para merecer tan reconocido galardón.

Palabras clave: Premio Nobel de Física, Diodos emisores azules, Diodos emisores de luz blanca.

Abstract

The Nobel Prize in Physics 2014 was awarded to three researchers of Japanese origin: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura, for his contributions to the development of blue light emitting diodes and consequently to white light emitters. A summary of the historical development of the invention of the blue diodes and the problems that had to be resolved, are presented. It is also analyzed how important is this development as to deserve such a recognized award.

Keywords: Nobel Prize in Physics, Blue Light Emitting Diodes, White Light Emitting Diodes.

Introducción

El Premio Nobel de Física de este año fue concedido por la Academia Sueca de las Ciencias a Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura por sus contribuciones en el desarrollo de “diodos emisores de luz azul eficientes que hacen posible la fabricación de fuentes brillantes de luz blanca y de bajo consumo energético”. [1]

Los diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés), son dispositivos semiconductores de junturas tipo $p-n$ que mediante la recombinación de portadores de carga (electrones y huecos) inyectados desde los dos electrodos externos producen el efecto de emisión de fotones de determinada longitud de onda mediante el proceso conocido como electroluminiscencia, efecto observado por primera vez por H. J. Round y O. Losev en los primeros años del siglo pasado usando como material carburo de silicio (SiC). [2, 3] Hoy se sabe que la longitud de onda de los fotones emitidos depende de la brecha de energía de los materiales que se utilicen en el dispositivo (ver Fig. 1).

Solo hasta 1955 y 1956 la electroluminiscencia fue observada también en compuestos tipo III-V, [4, 5] lo que permitió más adelante la fabricación de los primeros emisores en el infrarrojo con arseniuro de galio (GaAs) [6] e incluso unos pocos años después se logró emisión láser en este mismo rango espectral. [7–9] Los emisores en el visible surgieron a finales de los años 50 usando fosfuro de galio (GaP) dopado con $Zn - O$ o N , [4, 10–13] de tal forma que a finales de los años 60 ya se fabricaban comercialmente LEDs rojos y verdes fabricados con GaP. Igualmente y por la misma época se desarrollaron emisores en el rojo con el compuesto GaP_xAs_{1-x} . [14]

Sin embargo, el desarrollo de emisores de luz azul resultó ser un proceso mucho más complicado. Los primeros intentos se realizaron

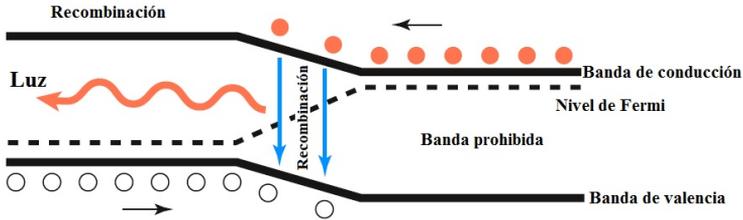


FIGURA 1. Emisión de luz en una unión p-n. Los electrones se inyectan desde el lado n y los huecos se inyectan en la dirección opuesta. Los electrones se recombinan con los huecos emitiendo luz (emisión espontánea). Para obtener diodos eficientes es importante que los semiconductores tengan brechas de energía directa. LEDs con brechas indirectas requieren recombinación asistida por fonones, lo que limita la eficiencia.

con seleniuro de zinc y carburo de silicio, pero debido a que estos compuestos tienen una brecha de energía indirecta, la eficiencia de emisión no resultó ser tan buena como se requería. A finales de los años 50 se determinó la brecha de energía del GaN (3,4 eV) y se vislumbró como un fuerte candidato para emisores azules, ya que su brecha le permitía emitir hasta el ultravioleta. El problema fue que la tecnología de ese momento no permitía producir capas con buenas propiedades cristalográficas y fue prácticamente imposible lograr un dopado tipo p. Igualmente, por el método de epitaxia en fase vapor con hidruros (HVPE, por sus siglas en inglés) se logró producir capas monocristalinas, pero les fue imposible controlar la rugosidad de la superficie y además las capas salían contaminadas con impurezas de metales de transición.[15–21] Esto hizo que muchos investigadores desistieran de trabajar con este material.

Afortunadamente la terquedad de tres investigadores japoneses, quienes se resistían a dejar el GaN , se continuó con el trabajo y obtuvieron los resultados que hoy estamos celebrando. Se trata de los recién galardonados Isamu Akasaki y Hirsoshi Amano en la Universidad Estatal de Nagoya y Suji Nakamura en una pequeña y desconocida empresa llamada Nichia Corporation. Akasaki y Amano usaron el proceso de fabricación basado en la deposición de vapores mediante procesos químicos organometálicos (MOVPE,

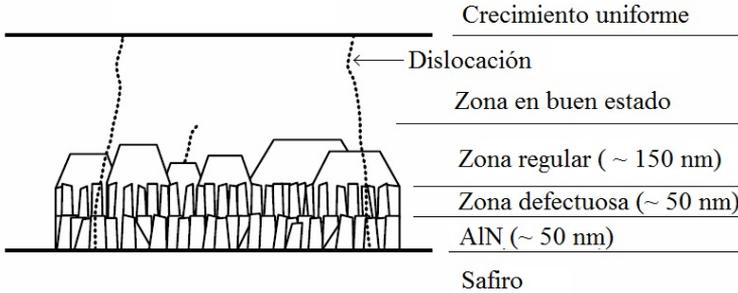


FIGURA 2. Crecimiento de GaN sobre una capa de AlN [24].

por sus siglas en inglés). En 1985 consiguieron depositar capas monocristalinas de GaN sobre sustratos de zafiro sobre los que previamente habían depositado una capa de AlN para amortiguar, por una lado, el gran desajuste reticular (15 %) entre el sustrato y la capa de GaN, y por otro, la gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre estos dos materiales; razones por las cuales se obtenían capas de GaN con una densidad muy alta de defectos y dislocaciones, lo que las hacía frágiles y de muy mala calidad.[22]

El punto de quiebre se logró tras una larga serie de experimentos y observaciones. Una capa fina policristalina de AlN de 30 nm fue nucleada inicialmente a baja temperatura (500 °C) sobre un sustrato de zafiro y después calentada hasta la temperatura de crecimiento del GaN (1000 °C). Lo importante es que durante el proceso de calentamiento en la capa se forman pequeños cristales con una orientación preferida sobre la que podía crecer epitaxialmente el GaN. En la capa de GaN inicialmente la densidad de las dislocaciones es alta, pero disminuye rápidamente después de unos pocos μm (ver Fig. 2). Una superficie de alta calidad se pudo obtener finalmente, lo que era muy importante para crecer estructuras multicapa en las siguientes etapas del desarrollo del LED.[23] De esta forma se pudo obtener, por primera vez, capas de GaN de alta calidad y luego lograron producir capas dopadas tipo *n* también de buena calidad.

Por mucho tiempo se creyó que era imposible dopar el GaN

tipo p . La calidad excelente conseguida en las capas de GaN les permitió descubrir el dopado tipo p usando magnesio, el cual casualmente se activó al irradiar las muestras mientras las estudiaban con microscopía electrónica de barrido (SEM). Luego realizaron el experimento más formalmente con la técnica de irradiación con haces de electrones de baja energía (LEEBI, por sus siglas en inglés).[25] Con este avance en 1989 lograron fabricar la primera juntura $p - n$ de GaN .

Por su parte, Nakamura se inspiró en los trabajos de Akasaki y Amano para continuar con sus investigaciones. Para realizar su trabajo tuvo que hacer modificaciones en el sistema de fabricación de las capas, ya que en ese momento no se tenían equipos comerciales que permitieran fabricar las capas que él quería producir. En este proceso Nakamura duró unos dos años. La idea de Nakamura era producir capas de nitruro de galio e indio ($InGaN$) sobre una fina capa amortiguadora de GaN fabricada a bajas temperaturas, suficientemente puras como para emitir una luz azul brillante. Su desarrollo consistió en que si en un sistema convencional de MOVPE, los gases y vapores fluyen sobre el sustrato paralelamente a su superficie, en el que inventó Nakamura, uno de los gases fluye paralelamente a la superficie mientras el otro lo hace perpendicularmente. Con esta configuración de doble flujo se eliminan las corrientes de convección y se enfrían los gases, proporcionando una mayor estabilidad al proceso y, en consecuencia, capas de mejor calidad.[26] Y ahí no acabó la cosa. En 1992, inventó un tratamiento térmico para la producción en masa del esquivo nitruro de galio tipo p . Este desarrollo le permitió a Nakamura ponerse por delante de los demás y producir las mejores capas emisoras. Adicionalmente, Nakamura pudo explicar la razón por la cual no había sido posible obtener dopado tipo p . El problema radicaba en que todos usaban amoníaco (NH_3) para el tratamiento térmico de las capas. El amoníaco se disocia durante el tratamiento generando hidrógeno que neutraliza los aceptores que se tienen en la capa de GaN (ver Figura 3). Desde luego este es un proceso no deseado que impide la obtención del dopado requerido, dando al GaN un efecto de

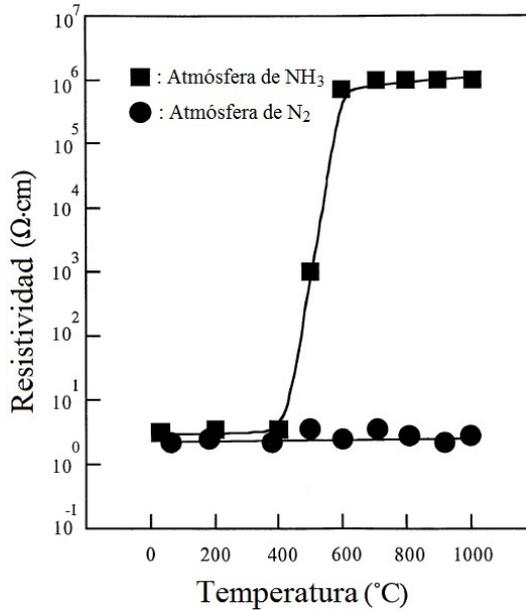


FIGURA 3. Variación de la resistividad en capas de GaN dopadas con Mg y tratadas por LEEBI, en función de la temperatura de recocido. El tratamiento se hizo en atmósfera de NH_3 y N_2 . (Figura adaptada de [27]). Se puede ver claramente el efecto de apagado de la conductividad cuando el tratamiento se hace en atmósfera de NH_3 .

aislante. Nakamura resolvió este problema simplemente haciendo el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno con lo que obtuvo las tan anheladas capas dopadas tipo p de GaN altamente conductoras (ver Figura 3).[27]

En un periodo de cinco años Nakamura pudo incrementar la vida útil de sus diodos desde 300 horas hasta 10.000 horas, con lo cual se abría la puerta a la fabricación comercial de los diodos azules en el año 1997.

El proceso de los anhelados LED azules duró aproximadamente 30 años y requirió de profundos conocimientos no solo de Física del Estado sólido, sino también de áreas como la Química y la Ingeniería de procesos. Todo esto demuestra que el desarrollo de diodos emisores azules fue un proceso bastante complejo al que

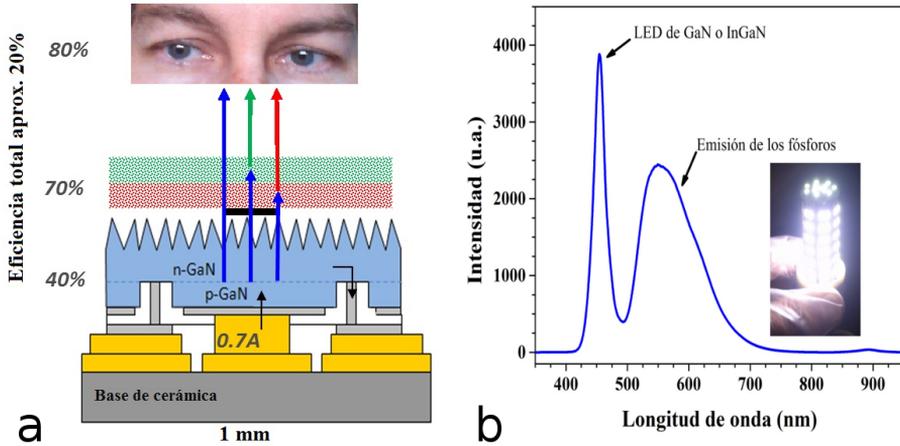


FIGURA 4. (a) LED blanco de fósforo convertido (pc-LED). En la parte superior de las capas que conforman el diodo se pueden observar las capas de fósforo emisoras de rojo y verde. A la salida se obtiene la mezcla de los tres colores primarios que dan la coloración blanca en nuestros ojos. Tomada y adaptada de [28]. (b) espectro de un LED blanco comercial tomado en nuestro laboratorio.

solo llegaron finalmente estos tres investigadores ya que la mayoría había cambiado a otros materiales supuestamente más manejables.

El siguiente paso consistió en fabricar los diodos emisores de luz blanca. Este proceso fue mucho más simple. Para lograrlo hay dos formas: una de ellas es mediante la fabricación de tres diodos en un mismo chip que emitan los tres colores primarios: azul, verde y rojo, ya que su combinación produce luz blanca. La otra consiste en recubrir el diodo azul con sendas capas de fósforos emisores en el verde y el rojo, conocido como el LED de fósforo convertido (pc-LED, por sus siglas en inglés, ver Figura 4).

La pregunta que nos podemos hacer ahora es si este invento es tan importante como para que merezca un Premio Nobel. Antes de mirarlo recordemos el espíritu del Premio, que de acuerdo a su gestor Alfred Nobel en su testamento expresaba “. . . que su fortuna se emplease en crear una serie de premios para aquellos que llevasen a cabo “*el mayor beneficio a la humanidad*” en los campos de la física, la química, la fisiología o medicina, la literatura y la paz”.

Esta vez, al dar un premio a un desarrollo en Física Aplicada se encaja perfectamente en los deseos de su gestor. La invención de los LEDs azules llevó a fuentes de luz blanca muy eficientes, altamente durables, de bajo costo, y de bajo consumo de energía, propiedades que en su conjunto los hace mucho más amigables con el medio ambiente que las fuentes que se usan masivamente en la actualidad. Los grandes beneficios que este invento trae solo se están comenzando a masificar y el beneficio real solo será palpable de manera importante en los próximos años. Los LEDs azules y blancos se usan en muchos campos de la industria y pronto serán algo común en nuestra vida diaria. El LED azul permitió el desarrollo de los láseres azules y ultravioleta cuya aplicación fue tal vez una de las primeras en la industria de consumo, pues ellos permitieron aumentar la capacidad de almacenamiento en los DVDs y actuales Blue-Rays.

Las fuentes de luz blanca basadas en diodos azules están comenzando a reemplazar las lámparas incandescentes y fluorescentes y pronto serán de uso amplio y común en nuestros hogares. Como la iluminación representa el 20-30 % de nuestro consumo de energía eléctrica, y ya que estas nuevas fuentes de luz blanca requieren diez veces menos energía que las bombillas normales, el uso de LEDs azules eficientes supone un ahorro significativo de energía, de gran beneficio para la humanidad como lo sugería Alfred Nobel (ver Figura 5). Solo para mencionar algunas cifras dadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos,[32] la iluminación LED tiene el potencial de reducir el consumo de energía de Estados Unidos casi a la mitad para el año 2030. Para ese año el ahorro anual de energía debido a la mayor penetración en el mercado de la iluminación LED se estima en aproximadamente 300 Teravattios-hora, equivalentes a la producción eléctrica anual de plantas de energía de aproximadamente 1.000 megavattios o \$30 mil millones de dólares en ahorros de energía, sólo en 2030. El ahorro de energía reducirá las emisiones de gases de efecto invernadero en 210 millones de toneladas métricas de carbono, lo que equivale a la emisión de 86 mil millones de galones de gasolina, la eliminación de 150,9 millones de automóviles de las

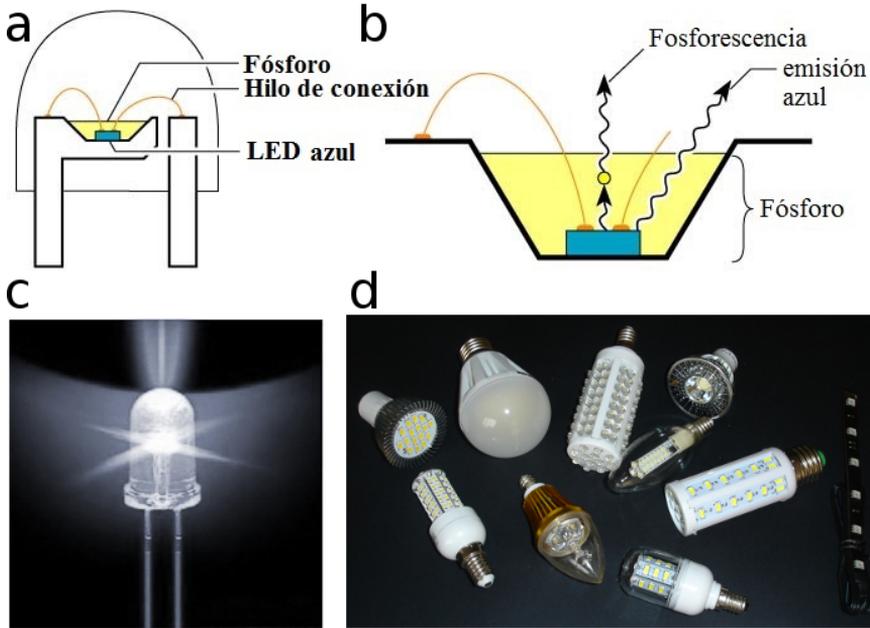


FIGURA 5. (a) Estructura de un LED blanco conformado por un chip de un LED azul de $GaInN$ y el fósforo que lo encapsula. (b) luminiscencia azul y fosforescencia por conversión.[29]. Tomado y adaptado de [30]. (c) un diodo blanco comercial.[31] (d) tipos de lámparas comerciales basadas en diodos blancos que uso en el hogar desde hace tres años sin disminución aparente de su luminosidad. Según el fabricante el tiempo de vida útil de estas lámparas puede llegar a 50.000 horas.

carreteras o las emisiones por el uso de electricidad de 96 millones de hogares.

Hoy en día, los LED de GaN proporcionan la tecnología dominante para pantallas de cristal líquido retroiluminado en muchos teléfonos móviles, tabletas, laptops, pantallas de computador y de televisión. En el futuro se podrá usar diodos LED ultravioleta de $AlGaN/GaN$ UV para la purificación de agua, teniendo en cuenta que la luz UV destruye el ADN de las bacterias, virus y microorganismos. En sitios con redes eléctricas insuficientes o inexistentes, la luz led blanca será una solución si se usa la energía almacenada en baterías por paneles solares durante el día con lo que se permitirá la transición directa de las lámparas de queroseno a LEDs blancos.

Hay muchas aplicaciones que se me escapan en el momento, pero creo que con las mencionadas se demuestra claramente que hubo razones de peso para que el desarrollo efectuado por Akasaki, Amano y Nakamura mereciera perfectamente el reconocimiento de la Academia Sueca y, en general, el de la comunidad científica internacional. Nuestras felicitaciones a los tres investigadores galardonados.

Referencias

- [1] Nobel Prize Org., “The 2014 nobel prize in physics - press release,” (2014), (acceso 10-9-2014).
- [2] H. J. Round, *Electrical World* **49**, 309 (1906).
- [3] O. Lossev, *Phil. Mag.* **6**, 1024 (1928).
- [4] G. A. Wolff, R. A. Hebert, and J. D. Broder, *Phys. Rev.* **100**, 1144 (1955).
- [5] R. Braunstein, *Phys. Rev.* **99**, 1892 (1955).
- [6] J. I. Pankove, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 283 (1962).
- [7] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962).
- [8] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, and G. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962).
- [9] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, and H. J. Zeigler, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 91 (1962).
- [10] D. A. Holt, G. F. Alfrey, and C. S. Wiggins, *Nature* **181**, 109 (1958).
- [11] H. G. Grimmeiss and H. Koelmans, *Phys. Rev.* **123**, 1939 (1961).
- [12] M. Gershenson and R. M. Mikulyak, *J. Appl. Phys.* **32**, 1338 (1961).
- [13] J. Starkiewicz and J. Allen, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 881 (1962).

- [14] N. Holonyak and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [15] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [16] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971).
- [17] J. Pankove, E. Miller, D. Richman, and J. Berkeyheiser, *J. Lumin.* **4**, 63 (1971).
- [18] H. Maruska, D. Stevenson, and J. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 303 (1973).
- [19] M. Sano and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 1943 (1976).
- [20] H. G. Grimmeiss and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* **41**, 4054 (1970).
- [21] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- [22] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [23] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [24] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, *J. Crystal Growth* **115**, 628 (1991).
- [25] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [26] S. Nakamura, Y. Harada, and M. Seno, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021 (1991).
- [27] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
- [28] J. Y. Tsao, M. H. Crawford, M. E. Coltrin, A. J. Fischer, D. D. Koleske, G. S. Subramania, G. T. Wang, J. J. Wierer, and R. F. Karlicek, *Adv. Optical Mater.* **2**, 809 (2014).
- [29] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, Physics and astronomy online library (Springer, 2000).
- [30] E. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering (Cambridge University Press, 2006).

- [31] Poweredplay, “<http://poweredplay.net/wp-content/uploads/2013/06/cool-white-led.gif>,” (2014), (acceso 15-11-2014).
- [32] Navigant Consulting, Inc., “Energy savings potential of solid-state lighting in general illumination applications 2010 to 2030,” (2010), (acceso 22-10-2014).