

Výroba „bílých“ svítivých diod a související pokusy: *Foto- a elektro-luminiscence jako základ revoluce v osvětlování*

JAN VALENTA

*katedra chemické fyziky & optiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity
Karlovy, Ke Karlovu 3, Praha 2*

Letos uplyne dvacet let od zahájení výroby první účinné modře-svítící diody vyvinuté Š. Nakamura z Japonské firmy Nichia Chemicals – což sám o sobě je fascinující a výjimečný příběh moderní techniky. Nedlouho potom vznikla ve stejné firmě první bílá LEDka kombinující modrou diodu a luminofor. A právě nyní po 20 letech přicházejí cenově dostupné světelné zdroje založené na bílých LED (navrhuji pro ně název „LUMIDKA“), které posílají Edisonovy žárovky a kompaktní zářivky do technického muzea. Je tedy, pochopitelně, nutné žáky a studenty seznámit s principy těchto světelných zdrojů. V tomto příspěvku ukáži, jak kombinovat „jednobarevné“ LEDky a luminofoxy (fotoluminiscenční látky) a případně demonstrovat další optické jevy spojené s osvětlováním.

1. Stručná historie LED

Svítivé diody (*light-emitting diodes* = LED) vznikly jako „vedlejší produkt“ hledání nových laserových materiálů v roce 1962 (blíže jsme tuto zajímavou historii popsali v článku [1]). Další významné mezníky ve vývoji LED můžeme shrnout takto [2,3]:

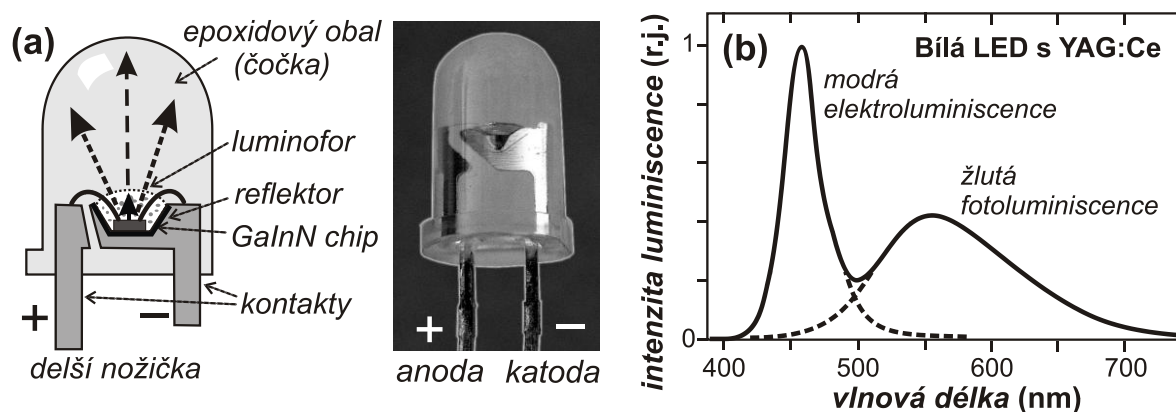
- 1962 - první *červená LED* na bázi $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, – Nick Holonyak, fy General Electric (Syracuse, USA) v souvislosti s prvním diodovým laserem.
- 1969 – první *žlutá LED* pomocí dopování GaAsP dusíkem – G. Craford, fy Monsanto (USA).
- 70. léta - první *zelená LED* (Bell Labs či Monsanto?).
- 80. léta - první *superjasné červené LED* na bázi *heterostruktur* (H. Kroemer a Ž. Al-fjorov - Nobelova cena za fyziku r. 2000).
- 1992 – *Šuji Nakamura ve fy Nichia Chemicals* stvořil první super-jasnou modrou LED na bázi GaN/InGaN heterostrukury.
- 12. listopadu 1993 - oznámeno *uvedení modré LED na trh* - tisková konference fy Nichia v Tokiu = začátek revoluce osvětlovací techniky.
- 1995 – *bílá LED* na bázi modré LED s luminoforem – Š. Nakamura a kol. fy Nichia, Japonsko.

2. Princip bílých LED a názvoslovný problém

Bílé LED jsou nejčastěji tvořeny modrou LED (vlnové délky 450 – 470 nm), na které je deponován luminofor, který část modrého světla pohltí a vyzáří (fotoluminiscence) na delší vlnové délce (žluté – oranžové – červené). Nejčastějším luminoforem v tzv.

studeně-bílých LED je yttrito-hlinitý granát dopovaný cérem (Ce:YAG) – viz obr. 1 [4].

Takováto kombinace účinné elektro- a foto-luminiscence umožnila výrobu nových osvětlovacích zdrojů, které pravděpodobně nahradí během několika let nejen žárovky, ale také zářivky. Tato LED svítidla jsou sice zatím relativně drahá, ale panuje přesvědčení, že polovodičové technologie opět prokáží schopnost rychle snižovat cenu výroby za současného zdokonalování technologie - podobně jako tomu bylo v případě integrovaných obvodů. Vývoj LED technologie popisuje tzv. Haitzův zákon: *Za deset let vzroste světelný výkon diod asi dvacetkrát a přitom skoro desetkrát klesne cena za jeden lumen.*



Obr. 1 - (a) Schéma a fotografie běžné bílé diody; (b) spektrum „studeně“ bílé LED.

V současné době tedy přichází na trh první konkurenceschopné světelné zdroje na bázi LED. Bohužel, se pro ně začíná „standardizovat“ pojem *LED-žárovka*, který je zcela nepřijatelný z pohledu fyzikálního principu tohoto zdroje (tedy studené světlo – luminiscence versus „žár“ – tepelný zdroj). Je nanejvýš žádoucí nahradit toto nevhodné pojmenování jiným českým výrazem, který bude důstojně navazovat na hezká slova označující dřívější světelné zdroje jako svíčka, petrolejka, karbidka, žárovka, doutnavka, zářivka atd. Jako první návrh pro názvoslovnou komisi JČMF můžeme navrhnout termín **LUMIDKA** (vystihující základní princip zdroje = elektro- a foto-luminiscenci).

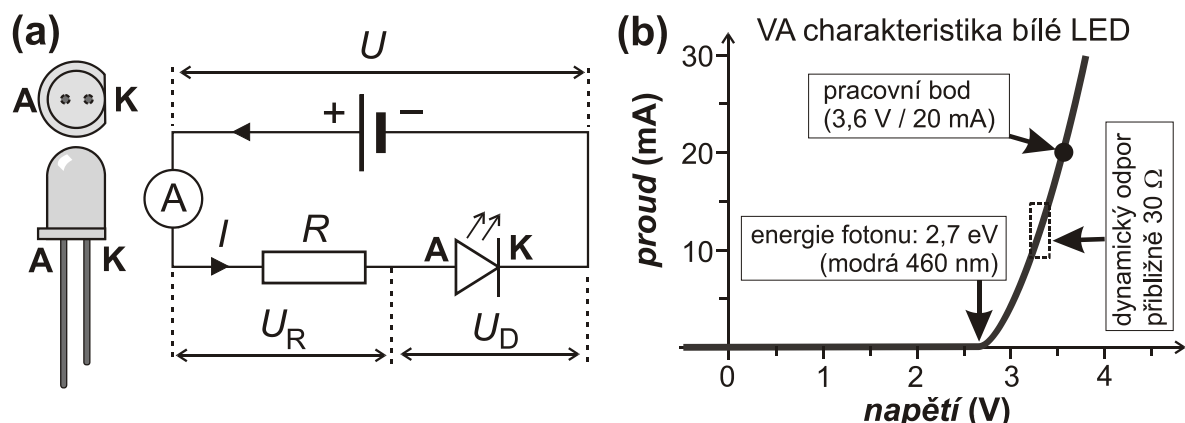
Dobrým způsobem jak žákům a studentům přiblížit princip LED svítidel mohou být pokusy o výrobu bílých LED, popsané v tomto příspěvku. Část experimentů byla součástí práce SOČ studentky Anny Raichlové z gymnázia Nad Alejí, Praha 6 [5].

3. Výroba lumidky kombinací modré LED a fotoluminiscence luminoforu

3.1 Výběr vhodné LED

Pokud chceme demonstrovat funkci lumidky, měla by výchozí dioda vyzařovat světlo ve spektrální oblasti mezi 450-470 nm (sytě modrá barva bez fialového nebo zeleného nádechu), což splňuje většina běžně prodávaných modrých LEDek. Je vhodné se předem seznámit s volt-ampérovou charakteristikou, která ukáže prahové napětí necelé 3 V (obr. 2b). Maximální proud je obvykle uváděn 20 mA. Použít lze také fialové

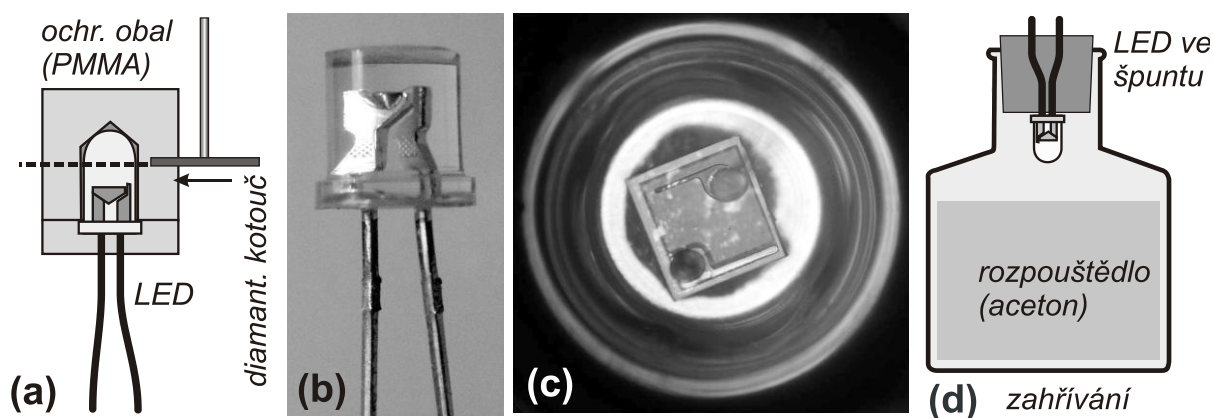
(~405 nm) či ultrafialové (nejběžnější ~390 nm) LED, které vybudí fotoluminiscenci různých látek ještě účinněji, ale nebudou odpovídat běžné lumidce.



Obr. 2 - (a) Identifikace anody a katody běžné LED a standardní zapojení s ochranným odporem; (b) volt-ampérová charakteristika bílé, resp. modré, LED.

3.2 Úprava LED – seříznutí a leštění

Standardní svítivé diody jsou zality v čirém epoxidovém obalu, který má podobu válce o průměru 3 nebo 5 mm a s výstupní plochou tvarovanou do podoby sférické plochy (ta snižuje ztráty totální vnitřní reflexí a působí jako čočka – zmenšuje vyzařovací úhel). Pro naše pokusy je však vhodnější rovinná výstupní plocha. Tu lze získat seříznutím „čochy“ např. pomocí diamantového kotoučku, který upneme do vrtačky. Osvědčilo se nám diodu vložit do obalu – nejlépe kousku plexiskla, do něž vyvrtáme otvor o průměru obalu diody. Tak můžeme diodu snadno upnout a provést řez (obr. 3a). Řeznou plochu je třeba vyleštit jemnými smirkovými papíry a nakonec vyleštit plstí a jelenicí. Někdy, bohužel, může dojít vlivem vibrací k porušení kontaktu tenkých drátků, které uvnitř LED spojují „nožičky“ s čipem. Dioda se tak stane nepoužitelnou pro svícení, ale můžeme ji využít k mikroskopickému pozorování struktury čipu, neboť rovná vyleštěná plocha umožňuje dobré pozorování objektivy s nepříliš velkým zvětšením (obr. 3c).



Obr. 3 - (a) Schéma řezání LED; (b) boční pohled na seříznutou LED; (c) mikroskopický snímek modré LED o průměru 5 mm – jasnější kruh je reflektor, v němž je při-

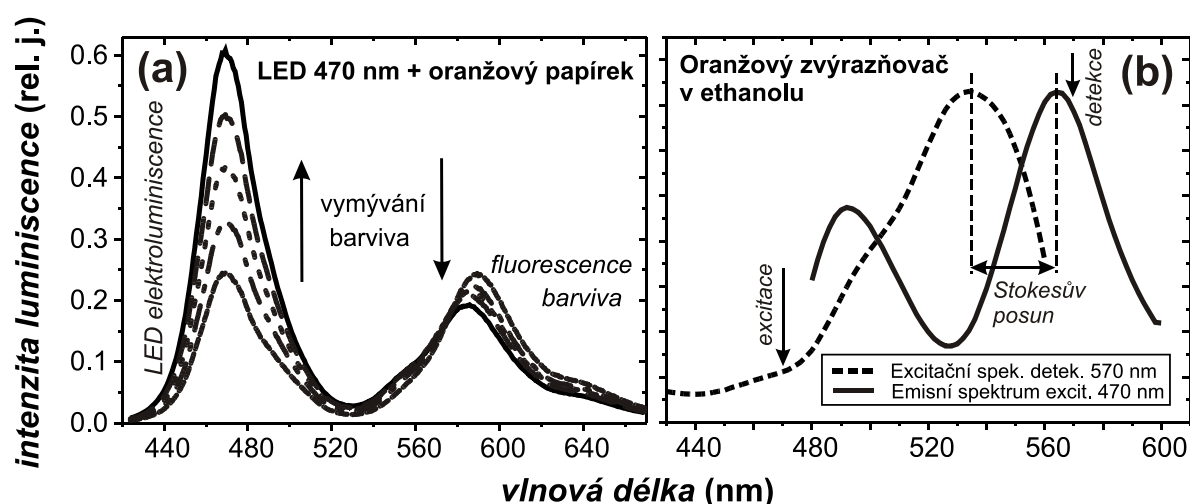
lepen čtvercový čip GaN s kontakty; (d) odleptávání epoxidového obalu v parách rozpouštědla.

Pro zajímavost můžeme uvést, že lze obal LEDek zcela odstranit leptáním v parách acetonu. Tento pokus byl prováděn tak, že dioda byla zapíchnuta na spodní straně korkového špuntů, jenž uzavíral skleněnou nádobku s acetonem (aniž by LED byla ponořena do rozpouštědla, obr. 3d). Lahvička pak byla umístěna na topném radiátoru několik dní. Postupně bylo možné odlupovat kousky obalu. Tato „rozborka“ je ovšem „neslučitelná se zachováním emise diody“, lze se však dostat k samotnému čipu.

3.3 Kombinace modré LED a luminiscenčních papírků

Dobře dostupným zdrojem fotoluminiscenčních barviv jsou křiklavě barevné papíry, používané třeba na poznámky. O jejich dobré fotoluminiscenci se přesvědčíme posvícením naší modrou LED a pozorováním stopy přes žlutý filtr (odfiltruje modré světlo diody) nebo přímo.

Papírky lze pokládat přímo na seříznutou LED a hledat takový papírek, který poskytne nejhezčí bílé světlo. Naše pokusy ukázaly, že papírky obvykle absorbují téměř všechnu modrou emisi z LED. Proto je třeba snížit množství fluorescenční látky v papírku jednoduchým potíráním vatou namočenou v lihu. Následně můžeme hledat nejvhodnější kombinaci elektro- a foto-luminiscence (obr. 4a). Pokud máme k dispozici spektrometr, můžeme porovnat získaná spektra se skutečnými lumidkami nebo dokonce ze spekter (pokud možno korigovaných na spektrální odezvu [6]) vypočítat RGB souřadnice rozložením pomocí spektrálních členitelů CIE 1931 [7].



Obr. 4 - (a) Lumidka vytvořená kombinací modré LED a fluorescenčního papírku, kde poměr elektro- a foto-luminiscence je „laděn“ vymýváním barviva lihem; (b) excitační a emisní fotoluminiscenční spektrum barviva z oranžového zvýrazňovače, které demonstruje nevýhodu těchto organických barviv tedy poměrně malý Stokesův posun mezi maximem absorpce (optimum excitace) a maximem fotoluminiscence.

3.4 Nanášení luminoforu na modrou LED

Vhodné luminofory pro pokusy nelze zřejmě jednoduše koupit, ale můžeme je získat třeba z rozbitých zářivek nebo je extrahovat luminiscenční barviva z výše zmíněných luminiscenčních papírků nebo tzv. zvýrazňovačů vymýváním do vody nebo lihu. Nejlepší se zdá být barvivo extrahované z oranžových zvýrazňovačů (obr. 4b), i když se možná jedná o směs několika barviv.

Luminofor ovšem nebude na povrchu LED dobře držet, proto jsme v našich pokusech smíchali luminofory s plexisklem (polymethylmethakrylát PMMA) rozpuštěným v chloroformu (CHCl_3) – malé kousíčky PMMA se postupně rozpustí, až vznikne viskózní kapalina, do níž přidáme vhodné množství suchého luminoforu. Tuto hmotu pak nanášíme na LED po vrstvičkách, až dosáhneme vhodného poměru elektro- a fotoluminiscence. Před zaschnutím PMMA lze případně překrýt nanesené vrstvy původní odříznutou „čočkou“ [5].

4. Závěr

Popsané pokusy s výrobou lumidek mohou mít četné modifikace. Například můžeme zkusit využít vlnovodného efektu – uřízneme hranolek z plexiskla a do něj vyvrtáme otvory pro vsazení modrých LED. Na povrch plexiskla pak nanese luminofor, tak můžeme dostat větší plošný zdroj světla. Takovéto efekty se používají i u řady komerčních lumidek.

Je třeba poznamenat, že „bílé“ LED lze získat také kombinací více „jednobarevných“ diod (nejčastěji RGB – červené, zelené, modré). Tato možnost je obecně dražší než užití luminoforu, ale zase umožňuje „libovolné“ ladění výsledné barvy, což se stále častěji využívá v současné osvětlovací technice a, pochopitelně, se dá použít k mnoha pokusům.

Přeji mnoho radosti při hrátkách s lumidkami. Budoucnost patří studenému světlu!

Poděkování: Autor děkuje za podporu práce na lumidkách bývalému Centru nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku (2005-2011) a současnému programu Bonus University Karlovy.

Literatura

- [1] Valenta J.: Křemíkový laser nebo laser na křemíku, *Čs. čas. fyz.* 60 (2010) 308.
- [2] Valenta J. a Pelant I.: Doba LEDová, *Vesmír* (2013) v recenzním řízení.
- [3] Pelant I. a Valenta J.: *Studené světlo – Luminiscence doma a v laboratoři*, Academia, Praha, v recenzním řízení.
- [4] Pelant, I. a Valenta, J.: *Luminiscenční spektroskopie II.*, Academia, Praha 2010.
- [5] Raichlova A.: *Použití nanokrystalického křemíku jako luminoforu v bílých LED diodách*. Středoškolská odborná činnost, Praha 2009.
- [6] Pelant, I. a Valenta, J.: *Luminiscenční spektroskopie I.*, kap.2, Academia, Praha 2006.
- [7] Schröder G.: *Technická optika*, SNTL, Praha 1981.