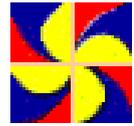




CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

www.bassalo.com.br



A Invenção dos Diodos-Emissores de Luz (LED) Azul e o Prêmio Nobel de Física de 2014 (PNF/2014).

O PNF/2014 foi concedido aos físicos: os japoneses Isamu Akasaki (n.1929), Hiroshi Amano (n.1960) e Shuji Nakamura (n.1954) (naturalizado norte-americano) pela invenção dos **Diodos-Emissores de Luz Azul** [“Blue Light-Emitting Diodes” (LED **azul**)] que permitiram o brilho e a economia de energia das fontes de **luz branca**.

Inicialmente, tracemos uma pequena biografia dos nobelistas. Akasaki nasceu no dia 30 de janeiro de 1929, em Chiran, no Distrito Kawanabe, cidade da Prefeitura de Kagoshima, situada na ponta sudoeste da Ilha de Kyushu, no Japão. Ele se graduou na *Universidade Kyoto*, em 1952, e obteve o Doutorado em Engenharia Eletrônica, na *Universidade Nagoya* (UN), em 1964. Na década de 1960, ele trabalhou no *Matsushita Research Institute Kokyo Incorporation* (MRIK), época em que começou a trabalhar com o crescimento dos cristais de nitreto de gálio (GaN), fundamental para a invenção do LED **azul**. Em 2004, ele foi escolhido *Professor Emérito* da *Nagoya University* (NU) e, desde 2010, é Professor (*Lifetime*) da *Graduate School of Science and Technology* da *Meijo University*. Note-se que, com os *royalties* das patentes das invenções envolvendo o GaN e os LEDs decorrentes do trabalho de Akasaki (ver mais adiante), a NU inaugurou, em 06 de outubro de 2006, o *Nagoya University Akasaki Institute* (NUAI).

Antes do PNF/2014, Akasaki foi agraciado com as seguintes **Honrarias** [Distinção (*Award*), Medalha (*Medal*), Prêmio (*Prize*), Membro (*Fellow*), Doutor *Honoris Causa* etc.]: 1) *Japanese Association for Crystal Growth* (JACG) *Award*, 1989; 2) *Chu-Nichi Culture Prize*, 1991; 3) *Technological Contribution Award* (JACG), 1994; 4) *Heinrich Welker Gold*

Medal (International Symposium on Compound Semiconductors), 1995; 5) *Engineering Achievement Award [Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)/Lasers Electro-Optics Society]*, 1996; 6) *Medal with Purple Ribbon [Japanese Government (JG)]*, 1997; 7) *Inoue Harushige Award [Japan Science and Technology Agency (JSTA)]*, 1998; 8) *C & C Prize [Nippon Electric Company Corporation (NECC)]*, 1998; 9) *Laudise Prize [International Corporation for Crystal Growth (ICCG)]*, 1998; 10) *Jack A. Morton Award (IEEE)*, 1998; 11) *Rank Prize [Rank Prize Foundation (RPF)]*, 1998; 12) *Fellow (IEEE)*, 1999; 13) *Gordon E. Moore Award [Electrochemical Society (ES)]*, 1999; 14) *Honoris Causa Doctorage (Université Montpellier II)*, 1999; 15) *Toray Science and Technology Prize [Toray Science Foundation (TSF)]*, 1999; 16) *Asahi Prize [Asahi Shinbun Cultural Foundation (ASCF)]*, 2001; 17) *Honoris Causa Doctorage (Linköping University)*, 2001; 18) *Outstanding Achievement Award [Japan Society of Applied Physics (JSAP)]*, 2002; 19) *Fujihara Prize [Fujihara Foundation of Science (FFS)]*, 2002; 20) *Takeda Award [Takeda Foundation (TF)]*, 2002; 21) *Order of the Rising Sun, Gold Rays with Neck Ribbon (JG)*, 2002; 22) *President's Award [Science Council of Japan (SCJ)]*; 23) *Solid State Devices & Materials (SSDM) Award*, 2003; 24) *Tokai TV Culture Prize*, 2004; 25) *Person of Cultural Merit (JG)*, 2004; 26) *John Bardeen Award [Minerals, Metals & Materials Society (MMMS)]*, 2006; 27) *Outstanding Achievement Award (JACG)*, 2006; 28) *Honorable Lifetime Achievement Award [Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)]*, 2007; 29) *Foreign Associate [US National Academy of Engineering (US-NAE)]*, 2008; 30) *Kyoto Prize Advanced Technology [Inamori Foundation (IF)]*, 2009; 31) *Edison Medal (IEEE)*, 2011; 32) *Special Award for Intellectual Property Activities (JSTA)*, 2011; 33) *Minami-Nippon Culture Prize – Honorable Prize*, 2011; e *Order of Culture [Japanese Emperor (JE)]*, 2011.

O nobelista Amano nasceu no dia 11 de setembro de 1960, em Hamamatsu, cidade situada na parte oeste da Prefeitura de Shizuoka, no Japão. Ele estudou Física na UN, onde obteve o *Bacharelado*, em 1983, o *Mestrado*, em 1985, e o *Doutorado*, em 1989. Ainda como estudante de Física, em 1982, ele começou a participar do Grupo de Pesquisa do nobelista Akasaki, grupo esse que trabalhava com o crescimento do GaN, como vimos antes, e com o qual trabalhou entre 1988 e 1992, como

Pesquisador Associado. Em 1992, ele foi a *Universidade Meijo*, primeiro como Professor Assistente e, de 1998 até 2002, como Professor Associado e, no período 2002-2010, como Professor Titular. A partir de 2010 (e até o momento), tornou-se Professor da *Escola de Graduação de Engenharia*, da UN.

O terceiro nobelista Nakamura nasceu no dia 22 de maio de 1954, em Ikata, do Distrito Nishiuwa, pequena cidade da Prefeitura Ehime, na Ilha de Shikoku, no Japão. Ele formou-se *Bacharel em Engenharia Eletrônica*, em 1977, na *Universidade de Tokushima* (UT), na mesma Universidade em que obteve o *Mestrado em Engenharia Eletrônica*, em 1979. Logo depois, foi trabalhar na *Nichia Chemical Corporation* [fundada pelo professor japonês Nobuo Ogawa (1912-2002), em 1956], em Tokushima, uma província localizada naquela Ilha japonesa. Nessa empresa, Nakamura começou a trabalhar com o GaN, buscando produzir um LED **azul**. Quando essa empresa começou a ter dificuldades econômicas, sua verba foi cortada, ele continuou sozinho em sua pesquisa, até 1993, quando finalmente o construiu, como veremos mais tarde. Em 1994, ele recebeu o título de *Doutor em Engenharia*, ainda pela UT. Em 1999, Nakamura deixou a *Nichia* e foi ocupar, em 2000, o cargo de professor do *Departamento de Materiais* da *Universidade da Califórnia*, em Santa Barbara (DM/UC/SB). Em 2005, naturalizou-se cidadão norte-americano e, em 2008, ele, os físicos norte-americanos Steven P. DenBaars e James S. Speck, também professores do DM/UC/SB fundaram a *Soraa Incorporation*, para desenvolver a tecnologia de LEDs.

Antes do PNF/2014, Nakamura foi agraciado com as seguintes **Honrarias** [Distinção (*Award*), Medalha (*Medal*), Prêmio (*Prize*), *Honorary Doctor* etc.]: 1) *Asahi Prize* (ASCF) (junto com Akasaki), 2001; 2) *Benjamin Franklin Medal in Physics* [*Franklin Institute* (FI)], 2002; 3) *Finland's Millenium Technology Prize*, 2006; 4) *European Inventor Award* [*European Patent Office* (EPO)], 2007; 5) *Prince of Asturias Award for Technical and Scientific Research*, 2008; 6) *Honorary Degree of Doctor of Engineering* (*Hong Kong University of Science and Technology*), 2008; 7) *Harvey Prize* (*Technion*, Israel), 2009; e 8) *Inventor of the Year* [*Silicon Valley Intellectual Property Law Association* (SVIPLA)], 2012.

Para entender a importância dos trabalhos desses nobelistas, façamos uma pequena revisão histórica sobre os semicondutores, base do primeiro LED [Charles Kittel, **Introduction to Solid State Physics** (John Wiley and Sons, 1971); John Michael Ziman, **Principles of the Theory of Solids** (Cambridge University Press, 1972); Rogério César de Cerqueira Leite e Antônio Rubens Britto de Castro, **Física do Estado Sólido** (Editora Edgard Blücher Ltda., 1978); Sílvio Roberto A. Salinas, *Cadernos de História e Filosofia da Ciência* 3, p. 28 (1982); L. H. Hoddeson, G. Baym and M. Eckert, *Reviews of Modern Physics* 59, p. 287 (1987); e Tom Philbin, **As 100 Maiores Invenções da História: Uma Classificação Cronológica** (DIFEL, 2006)]. Para isso, começemos com a Teoria de Bandas (parte da então Física do Estado Sólido, hoje denominada de Física da Matéria Condensada), fundamental para o estudo das propriedades condutoras, não-condutoras e semicondutoras dos sólidos. O artigo pioneiro e fundamental da Teoria de Bandas foi escrito pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch (1905-1983; PNF, 1952), em 1928 (*Zeitschrift für Physik* **52**, p. 555). Em seu trabalho, Bloch assumiu que os elétrons se movimentam no condutor metálico sob a ação de um potencial periódico uni-dimensional, muito maior do que a energia cinética daqueles elétrons através do metal. Usando esse método – conhecido como **ligações fortes** (“tight-binding”) –, Bloch resolveu a **Equação de Schrödinger** (ES) (1926) por intermédio da Análise de Fourier e da Teoria de Grupos, descobrindo com isso o hoje famoso **Teorema de Bloch**. Segundo esse Teorema, a função de onda tridimensional [$\psi(\vec{r})$] [hoje conhecida como **função (estado) de Bloch** (FB)] de um elétron em um auto-estado de energia em uma rede periódica perfeita tem a forma do produto de uma onda plana [$\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$] por uma função periódica [$u(\vec{r}+\vec{a})=u(\vec{r})$], ou seja: $\psi(\vec{r})=u(\vec{r})\times\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$. Nessa expressão, \vec{a} é o período da rede, \vec{k} é o **vetor de onda do cristal**, e \vec{r} é a coordenada do elétron. Note-se que, com essa função, Bloch mostrou existir uma relação entre a **condutividade elétrica** (σ) e a temperatura absoluta T, para baixas temperaturas.

Outro trabalho importante para o desenvolvimento da Teoria de Bandas foi o realizado pelo físico germano-norte-americano Hans Albrecht Bethe (1906-2005; PNF, 1967), em sua Tese de Doutorado, orientada pelo físico alemão Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), na *Universidade de Munique*, na qual desenvolveu a Teoria do Campo Cristalino, e que foi publicada em 1928 (*Annalen der Physik* **87**, p. 55). Nessa Tese, Bethe estudou a difração de elétrons em cristais, usando uma aproximação de **ligação fraca** (“weak-binding”), para tratar a função (análoga a FB) de onda do elétron em um cristal de estrutura periódica.

Ainda nessa sua Tese, Bethe demonstrou que para determinadas direções de incidência e para certos intervalos de energia do elétron, não se podiam construir soluções para sua propagação através do cristal. Isso significava que existiam regiões nas quais os elétrons não poderiam estar, isto é, as posteriormente conhecidas como **Bandas Proibidas** (BP).

Uma nova contribuição à Teoria de Bandas foi dada pelo físico inglês Rudolf Ernest Peierls (1907-1995) quando realizou seu trabalho de Doutorado com o físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976; PNF, 1932), em Leipzig, a partir de 1928. Inicialmente, Heisenberg propôs como tema para a Tese de Peierls o estudo da condutividade, partindo da função de onda para um sistema de muitos elétrons, a fim de considerar a interação elétron-elétron, uma vez que, no trabalho de Bloch acima referido, a função de onda do elétron único por ele considerado, não permitia incorporar essa interação. Contudo, como Peierls não acreditasse que o modelo de multi-elétrons proposto por Heisenberg pudesse explicar a condutividade, Heisenberg sugeriu-lhe, então, o estudo das anomalias do **Efeito Hall** (EH). Registre-se que esse EH foi descoberto em outubro de 1879, pelo físico norte-americano Edwin Herbert Hall (1855-1938) realizou na *Universidade Johns Hopkins*, nos Estados Unidos da América do Norte, ao observar que quando uma longa lâmina de ouro (Au), percorrida longitudinalmente por uma corrente elétrica I , é colocada normalmente às linhas de força de um campo de indução magnética \vec{B} constante, surge, entre as laterais dessa mesma lâmina, uma diferença de potencial (V_H), dada por: $V_H = I R_H$, onde R_H ficou conhecida como **Resistência Hall**. Muito embora essa voltagem concorde com alguns resultados experimentais envolvendo álcalis e certos metais [cobre (Cu), Au, prata (Ag), chumbo (Pb), paládio (Pd) e manganês (Mn)], no entanto, em outros metais [por exemplo, o bismuto (Bi)], há diferenças acentuadas em sua intensidade, assim como o sinal aparecia trocado. Além do mais, foi observado que V_H variava com o módulo de \vec{B} e com a temperatura absoluta T .

Assim, para estudar as anomalias do EH, Peierls considerou, em 1929 (*Zeitschrift für Physik* **53**, p. 255; *Physikalische Zeitschrift* **30**, p. 273), que a variação temporal dos componentes do pacote de ondas de um elétron em campos elétrico e magnético é dada pela **Força de Lorentz** (1892). Nesses artigos, Peierls generalizou o trabalho de Bloch de 1928, ao assumir que a velocidade de grupo (v_g) do elétron de energia (E), é dada por: $v_g = dE/dk$, onde k é o módulo do **vetor de onda** (\vec{k}) do cristal (também conhecido como **número de ondas**), sendo $\hbar \vec{k} = \vec{p}$, o **momentum linear** do elétron. Peierls mostrou ainda que v_g decrescia com k , indicando completo desacordo com a hipótese do elétron livre; esse

resultado significava dizer que o elétron se comportava como possuindo uma “massa efetiva” (m^*) $\{m^* = (\hbar)^2 / [d^2E(k)/dk^2]\}$, que pode ser negativa, em virtude da forma da função $E(k)$. Desse modo, incluindo as colisões elétron-rede em sua generalização do trabalho de Bloch, Peierls explicou o EH.

Em virtude da viagem de Heisenberg a Chicago, nos Estados Unidos, na primavera de 1929, Peierls viajou então para Munique (recomendado por Heisenberg), para concluir seu Doutorado com o físico austro-norte-americano Wolfgang Pauli Junior (1900-1958; PNF, 1945). Como já havia trabalhado em problemas de Física do Estado Sólido, Pauli sugeriu-lhe que estudasse a condução de calor em sólidos não-metálicos, isto é, isolantes. Desse modo, em outubro de 1929, Peierls conclui sua Tese de Doutorado [publicada ainda em 1929 (*Annales de Physique Leipzig* **3**, p. 1055)], na qual fez uma análise crítica sobre o comportamento das vibrações da rede (“lattice”) em equilíbrio térmico e em baixas temperaturas. Além do mais, ao introduzir o conceito de **Processo Umklapp** (do alemão: “girar sobre”) (PU), encontrou que em um material puro, a conservação do **momentum** ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$) do cristal que decorre da vibração da rede, implica que a condutividade térmica cresce exponencialmente com o decréscimo de T.

Ainda como resultado de sua Tese de Doutorado, em 1930 (*Annales de Physique Leipzig* **4**, p. 121), Peierls usou as ideias que desenvolveu nessa Tese para estudar os metais. No entanto, diferentemente de Bloch (que havia considerado as vibrações da rede em equilíbrio térmico), Peierls escreveu as **equações de Boltzmann** (acopladas) tanto para elétrons quanto para as vibrações acústicas cristalinas, bem como considerou os dois casos limites – **ligação forte** (“tight”) e **ligação fraca** (“weak”) – para os elétrons nos sólidos. Além disso, admitiu, pela primeira vez, a aproximação de “íon rígido” para descrever a interação elétron-íon. Como resultado desse trabalho, Peierls demonstrou haver **descontinuidades** (“gaps”) no espectro de energia eletrônico [$E = (\hbar k)^2 / (2m)$] dos elétrons livres em um cristal sujeito a um potencial periódico fraco, em pontos para os quais se tem: $ka = \pm n\pi$, onde a é a periodicidade do cristal e n é um número inteiro.

A presença de **descontinuidades** (depois conhecidas como as BPs) no espectro de energia de elétrons sob potenciais periódicos foi também observada pelo físico norte-americano Philip McCord Morse (1903-1985). Vejamos de que maneira. No verão de 1929, Morse trabalhava nos *Bell Telephone Laboratories* (BTL), nos Estados Unidos, sob a orientação de físico norte-americano Clinton Joseph Davisson (1881-

1958; PNF, 1937), que lhe pediu que analisasse o resultado da experiência que ele fizera, em 1927, juntamente com o físico também norte-americano Lester Halbert Germer (1896-1971), sobre a difração de elétrons em superfícies metálicas. [Note-se que essa experiência comprovou a hipótese ondulatória que o físico francês, o Príncipe Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1894-1987; PNF, 1919), apresentou para o elétron, em 1924.] Em seu trabalho, Morse começou examinando as soluções gerais da ES para o elétron em um potencial periódico. Assim, usando equações análogas às empregadas por Bethe em sua Tese de Doutorado, e considerou o potencial tri-dimensional a que o elétron está sujeito no interior de um metal, como uma soma de funções senoidais. Desse modo, em 1930 (*Physical Review* **35**, p. 1310), Morse demonstrou um importante resultado: - *A variação periódica do potencial dentro do cristal cria bandas proibidas (grifo meu) de energia mesmo para elétrons com energia maior que a máxima energia potencial.*

Outro aspecto do comportamento de elétrons em metais foi obtido pelos físicos, o alemão Ralph de Laer Krönig (1904-1995) e o inglês Sir William George Penney (1909-1991), em 1931 (*Proceedings of the Royal Society of London* **A130**, p. 499), ao encontrarem a solução analítica para um modelo uni-dimensional de um potencial de poço quadrado. Nessa solução, eles obtiveram uma relação entre a estrutura de bandas e o espectro de energia dos estados quânticos de elétrons em cristais. Em 1931 e 1932 (*Proceedings of the Royal Society of London* **A133**; **A134**, p. 458; 277), o matemático e industrial inglês Sir Alan Herries Wilson (1906-1995) deu novas contribuições para o desenvolvimento da Teoria de Bandas, enquanto participava do grupo de Heisenberg, em Leipzig. Com efeito, ao estudar os trabalhos de Bloch e de Peierls, Wilson percebeu que o trabalho de Bloch (no qual os elétrons fortemente ligados poderiam mover-se através do metal), sugeria que todos os sólidos pudessem ser metais. Por outro lado, os trabalhos de Peierls sobre o EH indicavam, explicitamente, que uma **banda cheia** não conduzia corrente elétrica. Desse modo, e ainda baseado nos trabalhos de Bloch e Peierls, Wilson desenvolveu a ideia de que elétrons quase-livres, como os da **Banda de Valência** (BD) [estados esses que se formam em consequência da saída de elétrons dessa banda para a **Banda de Condução** (BC: região onde os elétrons livres circulam)] em átomos simples, poderiam formar camadas abertas ou fechadas. Além do mais, chegou ao curioso resultado de que assim como é possível obter condução com elétrons ligados, é possível, também, obter condução com elétrons livres.

Em consequência de suas pesquisas, Wilson fez a distinção clara entre **condutores** e **não-condutores (isolantes)**, definindo-os, respectivamente, como sólidos que a **banda de energia** parcialmente cheia e, completamente cheia de elétrons, elétrons esses que obedecem ao **Princípio da Exclusão de Pauli**, de 1925 e à **Estatística de Fermi-Dirac**, de 1926. [Bassalo & Caruso, **Dirac/Fermi/Pauli** (Livraria da Física, 2013)]. Ainda para Wilson, os sólidos na Natureza, situados entre esses dois tipos – os chamados **semicondutores** – têm as bandas de energia ou quase cheias (ou quase vazias). É interessante ressaltar que a primeira evidência da existência de **semicondutores** ocorreu, em 1927, quando H. J. Seeman observou que o silício (Si) metálico, quando recoberto com uma camada de óxido, apresentava um aumento de condutividade. Logo depois, em 1928 (*Handbuch der Physik* **13**, p. 1), o físico alemão Eduard Grüneisen (1877-1949) afirmou que, nesse tipo de sólido, a resistividade elétrica variava com o inverso de T. Por sim, em 1931, A. Schulze confirmou a observação de Seeman.

Muito embora Bloch tivesse (desde 1928, quando defendeu seu Doutorado), outra opinião sobre a classificação dos sólidos com relação à condutividade elétrica, isto é, a de que a diferença entre **condutores** e **isolantes** era apenas quantitativa, pois dependia somente da facilidade com que um elétron poderia saltar de um átomo para outro, logo se convenceu das ideias de Wilson, que foram sumarizadas em um trabalho publicado, também, em 1931 (*Physikalische Zeitschrift* **32**, p. 881). Neste trabalho, além de apresentar a diferença entre **condutor** e **isolante**, Bloch demonstrou que a presença de impurezas em um **semicondutor** faz aparecerem níveis de energia na BP. É importante observar que foi Heisenberg que, ainda em 1931 (*Annales de Physique Leipzig* **10**, p. 888), tratou esses estados desocupados como **buracos** (“holes”) e com existência própria, isto é, uma entidade física carregada positivamente. Com efeito, ao descrever um **buraco** (“lacuna”) por intermédio de uma função de onda complexa, Heisenberg demonstrou que as “vacâncias” (“lacunas”) próximas ao topo da BV, se comportavam exatamente como se fossem elétrons carregados positivamente, sob a ação de um campo elétrico externo. Note-se que o conceito de **buraco** (“lacuna” ou “vacância”) utilizado por Heisenberg não era novo em Física, já que o físico inglês Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984; PNF, 1933) o havia formulado, em 1930 (*Proceedings of the Royal Society of London* **A133**, p. 360), em seu famoso “mar” de elétrons com energia negativa seus trabalhos sobre a Teoria Quântica do Elétron [Bassalo & Caruso, **Dirac**, op. cit.; Bassalo & Caruso, **Heisenberg** (Livraria da Física, 2014)].

Em seus trabalhos sobre a condutividade elétrica nos sólidos, realizados em 1931 e vistos acima, Wilson estudou as propriedades condutiva e óptica do óxido cúprico (CuO). Nesse estudo, ele observou que, enquanto esse óxido apresentava uma banda de energia para absorção óptica como sendo em torno de 2 Volts, a sua energia de excitação elétrica era de apenas 0,6 Volts. Em vista disso, concluiu que essa “condutividade elétrica era devida à presença de impurezas”. Assim, para Wilson, tal condutividade era devida ao elétron associado à impureza, cuja energia situava-se na BP próxima da BC, de modo que tal elétron poderia ser excitado termicamente até esta BC. Assim, para Wilson, a condutividade de **semicondutores** pela presença de impurezas intrínsecas (**defeitos**) [ou mesmo pela ausência (**vacância**) de átomos do próprio cristal] em sua rede cristalina também foi observada em experiências realizadas por Peierls, em 1932 (*Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften* **11**, p. 264) e pelo físico suíço-alemão Walther Hermann Schottky (1836-1956), em 1933 (*Physikalische Zeitschrift* **34**, p. 858) (com a colaboração de F. Waibel). É oportuno ressaltar que, em 1923 (*Zeitschrift für Physik* **14**, p. 63), Schottky estudou a extração de elétrons em metais frios por intermédio de campos elétricos intensos, ocasião em que descobriu que a emissão termiônica (fluxo de elétrons) era aumentada quando um campo elétrico (E) atuava na superfície emissora. Desse modo, encontrou a dependência da corrente eletrônica (I) com E, isto é: $I \propto E^{1/2}$, relação essa que ficou mais tarde conhecida como **Efeito Schottky** (ESch), e que já havia sido previsto pelo físico austro-húngaro-norte-americano Julius Edgar Lilienfeld (1881-1963), em 1922 (*Physikalische Zeitschrift* **23**, p. 306).

Os tipos de experiências que analisamos acima sobre **semicondutores**, nos três primeiros anos da década de 1930, foram sendo ampliadas e modificadas por toda essa década e na década de 1940, principalmente com o silício (Si) e o germânio (Ge). Com efeito, ao ser desenvolvida a técnica de **dopagem**, ou seja, a dissolução de traços de materiais quimicamente diferentes nesses dois tipos de **semicondutores** foi possível torná-los **condutores**. Porém, dependendo da “impureza” utilizada, tais **semicondutores** comportavam-se diferentemente com relação à condução. Por exemplo, o Ge e o Si são elementos químicos de **valência** 4 (número de elétrons em uma camada eletrônica bohriana, sendo que um deles pode ser compartilhado entre átomos). Por sua vez, o fósforo (P) e o arsênio (As), têm **valência** 5. Assim, se o Ge (ou Si) for **dopado** com impureza do tipo P (ou As), o elétron extra que sobra (no caso, o quinto) será responsável pelas propriedades condutoras do Ge (ou

do Si) que, neste caso, recebe o nome de **semicondutor tipo-n**, onde n significa que o “portador de carga” é negativo. Por sua vez, se o Ge (ou Si) for dopado com uma impureza cuja **valência** é menor do que 4, a ausência do elétron do átomo inserido no cristal semicondutor cria um sítio vazio [**lacuna** ou **buraco** (“hole”)] para o qual se dirige um elétron vizinho daquele cristal. Por outro lado, para esse novo **buraco**, se dirige um novo elétron e, assim sucessivamente. Portanto, tudo se passa como se o **buraco** caminhasse no **semicondutor**, semelhante a uma carga positiva. Por exemplo, isso acontece se o Ge (ou Si) for dopado com átomos de **valência** 3, tais como o gálio (Ga). Neste caso, o **semicondutor** recebe o nome de **semicondutor tipo-p**, onde p significa que o “portador de carga” é positivo. É interessante registrar que, em 1938, baseado em seu efeito, Schottky desenvolveu uma teoria para explicar o comportamento retificante do contato entre um metal [p.e.: alumínio (Al)] e um **tipo-n** (Si). Como esse tipo de contato tem o mesmo papel do então **tubo termiônico** {depois: **válvula termiônica** ou **diodo** [conjunto de dois eletrodos (catodo e anodo) no vácuo]}, inventada pelo físico e engenheiro eletricitista inglês Sir John Ambrose Fleming (1849-1945), em 1904, esse contato passou a ser conhecido como **diodo Schottky** (DS).

A importância tecnológica dos **semicondutores dopados** surgiu nas célebres experiências realizadas nos *Bell Telephone Laboratories* (BTL) pelos físicos norte-americanos John Bardeen (1908-1991; PNF, 1956; 1972), William Bradford Shockley (1910-1989; PNF, 1956) (de origem inglesa) e Walter Houser Brattain (1902-1987; PNF, 1956), na segunda metade da década de 1940. Com efeito, em 1945 [**Electrons and Holes in Semiconductors** (D. Van Nostrand Company, Incorporation, 1950)], Shockley descobriu que um cristal de Ge contendo traços de uma impureza funcionava como **retificador**. Desse modo, poderia controlar os elétrons móveis no interior desse tipo de **semicondutor**, com um campo elétrico externo. Por sua vez, em 1947 (*Physical Review* **71**, p. 717), Bardeen explicou essa descoberta de Shockley afirmando que a mesma era devido ao fato de existirem estados (*gaps*: “armadilhas”) na superfície do Ge e, portanto, uma grande fração da carga induzida era imobilizada por tais “estados superficiais”, estados esses que explicavam os aspectos “embaraçosos” (nenhuma diferença de potencial) no ponto de contato (**diodo**) entre os **tipos n-p** do Ge ou do Si. Ainda em 1947, Bardeen e Brattain imergiram uma peça de Ge em um eletrólito e descobriram que poderiam fazer passar uma corrente elétrica através de um material de

alta resistência, fenômeno esse que passou a ser conhecido como **Efeito Transistor** (ET) (“Transfer Resistor”). Em 27 de dezembro de 1947 [*Physical Review* **74**, p. 230 (1948)], Bardeen e Brattain usaram o ET para construir o **transistor de pontas** (“bigode de gato”) constituído de uma **base** de Ge (**tipo-n**), na qual se apoiavam dois finos contactos metálicos. Um dos contactos era polarizado para frente em relação à **base**, compondo o denominado **emissor**. O segundo contacto apresentava uma polarização reversa, constituindo-se no **coletor**. Esse sistema funcionava como um **amplificador**. Em janeiro de 1948, Shockley inventou o **transistor de junção**, constituído por um “sandwich” de **semicondutores**: n-p-n ou p-n-p (denominado mais tarde de **triodo**). Note-se que esse dispositivo funcionava como **amplificador e retificador** (Shockley, op. cit.).

Visto o pequeno histórico sobre os **diodos** e os **triodos**, retornemos aos trabalhos que levaram ao PNF/2014. Para isso, usaremos os textos: Cássio Leite Vieira (Entrevistador), **Shuji Nakamura: O Novo Edison**, *Ciência Hoje* **39**, p. 6 (agosto de 2006); Marcelo Garcia, **Luzes do Novo Século** [CH (*On-line*), 08/10/2014]]; e *Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences*, 07/10/2014; e os seguintes sites; www.sslighting.net/maruska_blue_led_history.pdf; wikipedia.org/light_emitting_diode (neste *site* o leitor poderá encontrar uma série de aplicações atuais de todos os tipos de LEDs, inclusive o LED **branco**); além dos perfis dos nobelistas: wikipedia.org/Isamu_Akasaki/Hiroshi-Amano/Shuji_Nakamura

O primeiro LED foi anunciado, em 1923 (*Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov* **18**, p. 61) [e confirmado em 1927 (*Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov* **44**, p. 485)], pelo físico russo Oleg Vladimirovich Losev (Lossev/Lossew) (1903-1942) ao observar que quando uma corrente contínua, oriunda de uma bateria, passava em cristais de carbetto de silício (SiC) (*carborundum*), um *flash* de luz verde aparecia. Muito embora esse fenômeno (**eletroluminescência**) já tivesse sido observado, em 1907 (*Electrical World* **19**, p. 309), pelo inventor inglês, o Capitão Henry Joseph Round (1881-1966) [assistente pessoal do físico italiano Guglielmo Marconi (1874-1937; PNF, 1909)], foi Los(s)ev(w) quem o entendeu, propôs uma teoria para explicá-lo e o usou em dispositivos **eletroluminescentes**, segundo ele registrou em seus artigos: *Philosophical*

Magazine **6**, p. 1024 (1928); *USSR Patent* 12191 (1929); *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris* **39**, p. 363 (1940).

Muito mais tarde, já na década de 1950, novas evidências da **eletroluminescência** foram anunciadas. Com efeito, em 1951 (*Physical Review* **83**, p. 603), os engenheiros-físicos norte-americanos Kurt Lehovec (1918-2012) (nascido na Bohemia), Carl Anthony Accardo (1928-2014) e Edward Jamgochian (n.1924) que trabalhavam no *Signal Corps Engineering Laboratory* (SCEL), explicaram a **eletroluminescência** observada por Lehovec como resultado da injeção de **portadores de carga** (*carriers*) através de uma **junção p-n** (que ocorre no SiC) seguida de uma radiação luminosa devido a recombinação de elétrons e buracos. Porém, como a energia do fóton observado era menor do que a energia da junção (*bandgap* = 1,4 eV), eles sugeriram que aquela radiação ocorria por causa de impurezas ou defeitos do cristal de SiC. No ano seguinte, em 1952 (*Physical Review* **85**, p. 680), os físicos norte-americanos J. R. Haynes e W. C. Westphal, trabalhando no BTL, analisaram a mobilidade de elétrons no Si. Logo depois, em 1955 (*Physical Review* **99**, p. 1892), o físico norte-americano Rubin Braunstein, que trabalhava na *Radio Corporation of America* (RCA) (em Princeton, New Jersey, nos Estados Unidos) observou uma emissão infravermelha em **heterojunções semicondutoras** (HeS) (envolvendo elementos químicos das colunas III-V da Tabela Periódica dos Elementos) tais como: gálio-arsênio (GaAs: **arseneto de gálio**); gálio-antimônio (GaSb); gálio-nitrogênio (GaN: **nitreto de gálio**); índio-fósforo (InP: **fosfeto de índio**) e silício-germânio (SiGe). Resultados análogos foram publicados por G. A. Wolff, R. A. Herbert e J. D. Broder, também em 1955 (*Physical Review* **100**, p. 1144). Ainda em 1955, Haynes (*Physical Review* **98**, p. 1866) e, em 1956, Haynes e Westphal (*Physical Review* **101**, p. 1676), mostraram que a **eletroluminescência** percebida na **junção p-n** (SiGe) também se devia à recombinação de elétrons e buracos. Resultados semelhantes foram obtidos, em 1958 (*Nature* **181**, p. 109), por D. A. Holt, G. F. Alfrey e C. S. Wiggilins.

Registre-se que as HeS foram desenvolvidas, independentemente, pelos grupos dos físicos liderados pelo alemão Herbert Kroemer (n.1928; PNF, 2000) e o russo Zhores I. Alferov (n.1930;

PNF, 2000). Kroemer desenvolveu seu trabalho em vários lugares: em 1953, no *Fernmeldetechnisches Zentralamt – FTZ* (“Laboratório Central de Telecomunicações”) do *Serviço Postal Alemão*; em 1954, na RCA; entre 1963-1966, na *Varian Associates*, no *Silicon Valley*, em Palo Alto, Califórnia; e, em 1968, foi para a *Universidade de Colorado*, onde permaneceu até 1976, quando então se deslocou para a *Universidade da Califórnia*, em Santa Bárbara, para ser professor no *Departamento de Engenharia Elétrica e Engenharia Computacional*. Por sua vez, Alferov desenvolveu suas pesquisas nas HeS, no hoje famoso *Instituto Físico-Técnico A. F. Ioffe* (IFT-AFI), em Leningrado, que havia sido organizado pelo físico russo Abram Fedorovic Ioffe (1880-1960), em 1919, como a *Faculdade de Física e Mecânica* do *Instituto Politécnico* de São Petersburgo. Para mais detalhes sobre as HeS, ver: Herbert Kroemer, *Autobiography e Nobel Lecture: Quasi-Electric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons new Tricks* (*Nobel e-Museum*, 08 de dezembro de 2000), e Zhores I. Alferov, *Autobiography e Nobel Lecture: The Double Heterostructure: Concept and its Applications in Physics, Electronics and Technology* (*Nobel e-Museum*, 08 de dezembro de 2000).

Agora, vejamos como aconteceu a invenção dos LEDs, objeto deste artigo. Essa invenção dependeu de várias técnicas de crescimento de cristais envolvendo as HeS, e que foram desenvolvidas em vários laboratórios do mundo, com diferentes objetivos: telefonia, iluminação e televisão. O primeiro cristal considerado foi o GaN [*bandgap*: 3,4 eV; emissão de luz **ultravioleta** ($\lambda < 400$ nm; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)], por pesquisadores da *Phillips Central Laboratory* (PLC), na Alemanha {H. G. Grimmeiss e H. Koelmans [*Zeitschrift für Naturforschung* **14a**, p. 264 (1959); **15**, p. 799 (1960); DPB (patente alemã) 1.077.330 (1960) (com I. B. Maak)]}. Esse tipo de cristal pode ser crescido em substrato de safira (Al_2O_3) ou SiC e pode ser dopado com Si (**tipo-n**) ou magnésio (Mg) (**tipo-p**), porém esses dopadores tornam aquele cristal muito frágil.

No outono de 1961, os inventores (engenheiros elétricos) norte-americanos James R. (“Bob”) Biard (n.1931) e Gary E. Pittman, enquanto trabalhavam na *Texas Instruments Incorporaion* (TII), em Dallas, registraram que o GaAs emitia radiação infravermelha quando uma

corrente elétrica era aplicada. Em 08 de agosto de 1962, eles conseguiram uma Patente (US3293513) pela invenção do **Semiconductor Radiant Diode** (SRD). Note-se que, em outubro de 1962, o TII anunciou o primeiro LED comercial (SNX-100), que empregava um cristal puro de GaAs que emitia radiação com $\lambda = 900$ nm.

Novas técnicas mais eficientes de **junções p-n** (GaP e $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$) {usando diferentes dopantes [p.e.: zinco (Zn) e N]} foram rapidamente desenvolvidas ainda na década de 1960, com diferentes objetivos: telefonia, iluminação e televisão, segundo já registramos. Destaquem-se os trabalhos desenvolvidos pelos seguintes grupos de pesquisa: 1) PCL {Grimmeiss e Koelmans, [*Physical Review* **123**, p. 1939 (1961); Grimmeiss e H. Scholz [*Physics Letters* **8**, p. 233 (1964)]}; 2) Services Electronics Laboratories, na Inglaterra {J. Starkiewicz e J. W. Allen [*Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23**, p. 881 (1962)]}; e 3) BTL {M. Gershenzon e R. M. Mikulyak (*Journal of Applied Physics* **32**, p. 1338 (1961))}. Note-se que no verão de 1962, o físico russo-norte-americano Jacques I. Pankove (n.1922) [*Physical Review Letters* **9**, p. 283; *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* **50**, p. 1976 (com a colaboração de J. E. Berkeyheiser)], reportou que havia observado emissão de luz infravermelha em **junções p-n**.

Apesar dessas observações sobre a emissão de radiação por parte de **junções p-n (diodos)**, a invenção do primeiro LED (no espectro **vermelho** visível da luz) aconteceu no laboratório da empresa *General Electric Corporation* (GEC), em Syracuse (New York) e se deve ao físico norte-americano Nick Holonyak Junior (n.1928). Com efeito, em 1962 (*Applied Physics Letters* **1**, p. 82), ele e Sam F. Bevacqua anunciaram que, usando junções de **semicondutores** de Ga e As, com uma mistura de P ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$), observaram um *flash* vermelho. (Aliás, é interessante registrar que Holonyak, no volume de fevereiro de 1963 do *Reader's Digest*, previu que os LEDs iriam substituir as **lâmpadas incandescentes edisonianas**, conforme está sendo gradualmente realizado no mundo atual.) É oportuno destacar que, ainda em 1962, Robert N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys e R. O. Carlson (*Physical Review Letters* **9**, p. 366) da GEC, em Schenectady; Marshall I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill

Junior e G. Lasher (*Applied Physics Letters* **1**, p. 62) da *International Business Machines Corporation* (IBM), em Watson; R. J. Keyes e T. M. Quist (*Proceedings of the Institute of Radio Engineers* **50**, p. 1822) e Quist, Robert H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter e H. J. Zeiger (*Applied Physics Letters* **1**, p. 91), do *Lincoln Laboratory*, do *Massachusetts Institute of Technology* (LL/MIT), também registraram o mesmo *flash* vermelho, porém usando apenas o composto **semicondutor** GaAs.

Ainda na década de 1960, verificou-se que o GaP (**fosfeto de gálio**) não era tão eficiente como emissor de luz quanto o GaAs. Este, por sua vez, se tornava muito menos eficiente (0,005%) quando a concentração de P excedia a 44% conforme o físico norte-americano Herbert Paul Maruska (n.1944) e Pankove mostraram em 1967 (*Solid State Electronics* **10**, p. 917). Logo depois, em 1968 (*Applied Physics Letters* **13**, p. 139), R. A. Logan, H. G. White e W. Wiegmann anunciaram que haviam obtido um LED **amarelo-verde** (550 nm) usando uma junção GaP dopada com N (GaP:N).

No final da década de 1960, a RCA fabricava as primeiras televisões (TV) coloridas usando tubos de raios catódicos tradicionais. E, para isso, contava com a colaboração de uma de suas Divisões, a *Materials Research Division* (MRD), então dirigida pelo físico-químico norte-americano James T. Tietjen (n.1933) e que desejava construir uma televisão colorida plana usando LEDs. Ora, como a televisão a cores é baseada nas três cores básicas (com λ dado em nm): **vermelho** (610 $<\lambda <$ 760), **verde** (500 $<\lambda <$ 570) e **azul** (450 $<\lambda <$ 500), e considerando que o LED **vermelho** já tinha sido construído em 1962, usando $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ e que o LED **amarelo-verde** acabara de ser construído, em 1968, com GaP:N, como vimos acima, faltava apenas construir o LED **azul**. Assim, em 03 de maio de 1968, Tietjen conversou com Maruska, membro de sua equipe na MRD {que construía filmes cristalinos de GaP:N para obter o LED **vermelho** usando a técnica HVPE [*Hydride (Halide) Vapor Phase Epitaxy*]} e sugeriu-lhe que usasse essa mesma técnica para crescer filmes cristalinos de GaN, pois esperava, com tais cristais, obter o LED **azul**. Motivado por esse desafio, Maruska foi a busca de informações sobre o GaN, na Biblioteca

David Sarnoff Research Center, da RCA, e xerocou os trabalhos dos químicos alemães Robert Juza e Harry Hahn, de 1938 (*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **239**, p. 282), que tratava do GaN. [É interessante destacar que, como a RCA estava fazendo economia, ele usou a face não usada de xeroxs (que datavam de 03/05/1968) para tirar tais cópias e, por isso, essa data marca o início do programa da RCA do desenvolvimento da técnica de crescimento de filmes de GaN, por intermédio da HVPE.] Contudo, para esse crescimento, havia um pequeno problema, pois até então, todos os filmes de GaN eram crescidos em temperaturas abaixo de 600 °C, muito inferior a temperatura típica de 850 °C de crescimento do GaAs. Para contornar esse problema, em 05 de março de 1969, Maruska substituiu o vácuo por um banho de amônia (NH₃) e conseguiu, na temperatura de 950 °C, obter um filme fino de GaN e o resultado desse trabalho de pesquisa foi apresentado por ele e Tietjen, em 1969 (*Applied Physics Letters* **15**, p. 327). Como os filmes de GaN assim obtidos eram naturalmente (sem dopantes) do **tipo-n**, alguns laboratórios do mundo (Europa, Japão e inclusive a RCA) procuravam encontrar dopantes que fossem do **tipo-p** para, então, realizar uma **junção p-n**. Como o Zn já havia sido usado em outras HeS, houve uma tentativa de frustrada de aproveitá-lo para obter tal junção.

Depois de passar seu ano sabático de 1969 na *Berkeley University*, Pankove voltou para a RCA, em janeiro de 1970 e, sabendo do trabalho de Maruska sobre o crescimento do GaN, imediatamente se juntou a ele e formaram um grupo de pesquisa para trabalhar na absorção óptica e fotoluminescência de filmes finos de GaN. Essa união resultou nos artigos que foram apresentados, ainda em 1970 [*Solid State Communications* **8**, p. 1051 (Pankove, Berkeyheiser, Maruska e J. Wittke); *Applied Physics Letters* **7**, p. 197 (Pankove, Maruska e Berkeyheiser)].

Já com 26 anos de idade, Maruska foi realizar seu Doutorado na *Stanford University* (SU), em 1970, com uma bolsa de estudos da RCA, com a finalidade de trabalhar na busca do LED **azul**. Enquanto isso, na RCA, Pankove continuou suas pesquisas com o crescimento eletroluminescente de filmes de GaN dopados com Zn e In. Assim, em 1971, a RCA apresentou o LED (GaN-Zn) com um pico de **azul-brilhante** (475 nm) [*Journal of*

Luminescence **4**, p. 63 (Pankove, E. A. Miller, D. Richman e Berkeyheiser)] e o LED (GaN-In) [*RCA Review* **32**, p. 383 (Pankove, Miller e Berkeyheiser)]. Registre-se que, ainda em 1971 (*Physical Review* **B4**, p. 1211), R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski e M. Ilegems usaram a técnica do HVPE para estudar a absorção, a refletância e a luminescência do GaN.

Depois de realizar seu Exame de Qualificação, Maruska e seu colega de doutorado, o engenheiro norte-americano Walden C. (“Wally”) Rhines (n.1946) foram trabalhar com o físico norte-americano David A. Stevenson (1928-1994), que dirigia o *Materials Science Department*, da SU e, juntos, construíram um reator do tipo RCA-HVPE. Em abril de 1972, Maruska teve a ideia de usar o Mg como um dopante do **tipo-p** nos filmes de GaN e, em 07 de abril de 1972 (*Material Research Society Bulletin* **7**, p. 777), ele, Rhines e Stevenson anunciaram que haviam construído um LED (GaN-Mg) **violeta-brilhante** (430 nm), cuja patente americana foi-lhes concedida em 1974 (US3819974 A). Observe-se que, um ex-aluno de Holonyak, o engenheiro elétrico norte-americano M. George Craford, trabalhando na *Monsanto Chemical Company*, inventou, ainda em 1972, o primeiro LED **amarelo**, e melhorou, em dez (10) vezes, o brilho dos LED **vermelho** e **vermelho-laranja**. Observe-se também que Maruska, Stevenson e Pankove detalharam o LED (GaN-Mg), em 1973 (*Applied Physics Letters* **22**, p. 303). Note-se ainda que, apesar do relativo sucesso da técnica HVPE, esta apresentava algumas dificuldades na formação de doadores **tipo-p**, pois não se entendia bem o papel do hidrogênio (H), pois ele se apresentava inerte naquela formação, conforme Pankove destacou, em 1973 (*Journal of Luminescence* **7**, p. 114). Ainda nesse ano de 1973, alguns trabalhos foram publicados envolvendo o uso daquela técnica [*Journal of Luminescence* **8**, p. 89 (Pankove, Miller, Richman e Berkeyheiser); *Applied Physics Letters* **22**, p. 303 (Maruska, Stevenson e Pankove)].

Em 1974, a equipe RCA-SU desenvolveu uma nova técnica envolvendo o tunelamento de elétrons [emitidos por metais frios sob a ação de campos elétricos fortes, conforme foi demonstrado pelos físicos, o inglês Sir Ralph Howard Fowler (1899-1944) e o alemão Lothar Wolfgang Nordheim (1899-1985), em 1928 (*Proceedings of the Royal Society of*

London **A119**, p. 173), conhecido como **Efeito Fowler-Nordheim** (EF-N)] através de uma barreira triangular de potencial e que apresentava a característica de serem independentes da temperatura. Desse modo, seus membros propuseram, ainda em 1974 [*Journal of Electrochemical Society* **121**, p. 1202 (Maruska, Anderson e Stevenson); *Solid State Electronics* **17**, p. 1171 (Maruska e Stevenson); *Physical Review Letters* **33**, p. 361 (Pankove e M. A. Lampert)] encontrar uma **luminescência** (LED) **azul** devido ao impacto de elétrons quentes em junções dopadas com Mg. Contudo, com a crise econômica da RCA ocorrida no começo de 1974, seu projeto de construir o LED **azul** foi cancelado, mas a técnica HVPE para crescimento de filmes de GaN ainda foi usada na década de 1970, como se pode ver nos seguintes artigos: em 1970 (*Journal of Applied Physics* **41**, p. 4054), por Grimmeiss e B. Monemar; em 1974 (*Physical Review* **B10**, p. 676), por Monemar; e, em 1976 (*Japanese Journal of Applied Physics* **15**, p. 1943), por Masahiko Sano e M. Aoki. Observe-se que, ainda em 1976 (*Applied Physics Letters* **28**, p. 499), T. P. Pearsall, B. I. Miller, R. J. Capik e K. J. Bachmann criaram o primeiro LED [**infravermelho** (1.100 nm)] de **brilho alto-eficiente** usando uma liga de materiais **semicondutores** (InP/Ga_{0.17}In_{0.83}As_{0.34}P_{0.66}/InP) especificamente adaptados para ser usado em telecomunicações por fibra óptica. É ainda oportuno destacar que, também na década de 1970, duas novas técnicas para crescimento de cristais foram inventadas: a MOVPE (“Metalorganic Vapour Phase Epitaxy”), em 1971 (*Journal of The Electrochemical Society* **118**, p. 1864), por H. M. Manasevit, F. M. Erdmann e W. I. Simpson; e a MBE (“Molecular Beam Epitaxy”), em 1975 (*Progress in Solid State Chemical* **10**, p. 157), por A. Y. Cho e J. R. Arthur. Note-se que, em 1983 (*Applied Physics Letters* **42**, p. 427), S. Yoshida, S. Misawa e S. Gonda usaram essas técnicas para crescimento do GaN.

Completemos este artigo, analisando os trabalhos dos nobelistas que levaram à invenção do LED **azul brilhante**. Na década de 1960, Akasaki começou a trabalhar no MRIK, com o crescimento dos cristais (**junção p-n**), o cristal de GaN, usando a HVPE. Em 1981, agora na *Nagoya University* (NU), Akasaki continuou a trabalhar com aquela técnica, cujo resultado foi apresentado por ele, Y. Ohki, Y. Toyoda e H. Kobayasi, no *Ninth International Symposium on Gallium Arsenide and*

Related Compunds, realizado em Oiso, no Japão, em 1981 (*Proceedings* **63**, p. 479). Logo em 1982, Amano (recém formado) juntou-se ao seu grupo e, nas décadas de 1980 e 1990, obtiveram resultados importantes para a obtenção do LED **azul brilhante**, tais como: a) 1986 [*Applied Physics Letters* **48**, p. 353 (Amano, Nobuhiko Sawaki, Akasaki e Y. Toyoda)]; b) 1988 [*Journal of Luminescence* **40&41**, p. 121 (Amano, Akasaki, T. Kozawa, Kasumasa Hiramatsu, Sawaki, K. Ikeda e Y. Ishii)]; c) 1989 [*Japanese Journal of Applied Physics* **28**, p. L2112 (Amano, M. Kito, Hiramatsu e Akasaki: neste trabalho, a dopagem do GaN com Mg foi realizada com a técnica LEEBI (“Low-Energy Electron Beam Irradiation”)]; *Journal of Crystal Growth* **98**, p. 209 (Akasaki, Amano, Yasuo Koide, Hiramatsu e Sawaki)]; d) 1990 [*Materials Research Society: Extended Abstract*, p. 165 (Amano e Akasaki)]; *Japanese Journal of Applied Physics* **29**, p. L205 (Amano, Tsunemori Asahi e Akasaki)]; e) 1991 [*Journal of Crystal Growth* **115**, p. 648 (Hiramatsu, S. Itoh, Amano, Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi e K. Oki: neste trabalho o crescimento do GaN ocorreu em safira usando uma fina camada (nm) do policristalino de AlN)]; *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, p. 1924 (K. Itoh, T. Kawamoto, Amano, Hiramatsu e Akasaki)]; f) 1992 [*Institute of Physics: Conferences Series* **129**, p. 851 (Akasaki, Amano, K. Itoh, N. Koide e K. Manabe)]; g) 1995 [*Japanese Journal of Applied Physics* **34**, p. L1517 (Akasaki, Amano, Shigetoshi Sota, Hiromitsu Sakai, Toshiyuki Tanaka e Masayoshi Koike)]; h) 1996 [*Applied Physics Letters* **68**, p. 2849 (Jinwook Burm, William J. Schaff, Lester F. Eastman, Amano e Akasaki)]; i) 1997 [*Japanese Journal of Applied Physics* **36**, p. L382 (Tetsuya Takeuchi, Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, Amano e Akasaki)]; j) 1999 [*Journal of Applied Physics* **85**, p. 7682 (Shigeo Yamaguchi, Michihiko Kariya, Shugo Nitta, T. Takeuchi, Christian Wetzel, Amano e Akasaki)]; k) 2000 [*Applied Physics Letters* **76**, p. 876 (Yamaguchi, Kariya, Nitta, T. Takeuchi, Wetzel, Amano e Akasaki)]; l) 2000 [*Japanese Journal of Applied Physics* **39**, p. 413 (T. Takeuchi, Amano e Akasaki)]; m) 2001 [*Applied Physics Letters* **89**, p. 7820 (Yamaguchi, Kariya, Masayoshi Kosaki, Yohei Yukawa, Nitta, Amano e Akasaki)]; n) 2002 [*Applied Physics Letters* **80**, p. 802 (Yamaguchi, Yasuo Iwamura, Yasuhiro Watanabe, Kosaki, Yukawa, Nitta, Satoshi Kamiyama, Amano e Akasaki)]; e o) 2014 [*Applied Physics Letters* **105**, a.n. 072101 (Daisuke Lida, Syunsuke Kawai,

Nobuaki Ema, Takayoshi Tsuchiya, Motoaki Iwaya, T. Takeuchi, Kamiyama e Akasaki)].

Para detalhes dos trabalhos de Akasaki e Amano, ver suas *Nobel Lectures*: Isamu Akasaki, **Fascinated Journeys into Blue Light** (08/12/2014, *Stockholm University*) e Hiroshi Amano, **Growth of GaN on Sapphire by Low Temperature Deposited Buffer Layer and Realization of P-Type GaN by Mg-Doping Followed by LEEBI Treatment** (08/12/2014, *Stockholm University*), bem como seus perfis no wikipedia (op. cit.).

Por fim, vejamos os trabalhos de Nakamura. Conforme destacamos no início deste artigo, depois que Nakamura obteve seu *Mestrado em Engenharia Eletrônica*, em 1979, na *Universidade de Tokushima* (UT) (note-se que, em 1994, ele recebeu o *Doutorado em Engenharia* ainda UT), foi trabalhar na *Nichia Chemical Corporation*, localizada também em Tokushima, na qual começou a pesquisar com o GaN. Nessa indústria, Nakamura desenvolveu um método similar ao de Amano e Akasaki, onde o AlN foi substituído por uma fina camada de GaN e crescida em baixa temperatura. Esse trabalho foi apresentado, em 1991, por Nakamura (*Japanese Journal of Applied Physics* **30**, p. L1705); e por Nakamura, Masahuki Senoh e Takashi Mukai (*Japanese Journal of Applied Physics* **39**, p. 413). Ainda em 1991 (*Applied Physics Letters* **58**, p. 2021), Nakamura, Yasuhiro Harada e Senoh utilizaram o MOVPE para crescer o GaN. Logo em 1992, a técnica do tunelamento de elétrons (EF-N), com a qual aceitadores de Mg e Zn formam estruturas complexas com o H servindo como neutralizante de dopantes, foi explicada por Nakamura, Naruhito Iwasa, Senoh e Mukai (*Japanese Journal of Applied Physics* **31**, p. 1258) e por Nakamura, Mukai, Senoh e Iwasa (*Japanese Journal of Applied Physics* **31**, p. L138). Note-se que o efeito neutralizante do H já havia sido utilizado por Pankove, D. E. Carlson, Berkeyheiser e R. O. Wance, em 1983 (*Physical Review Letters* **51**, p. 2224), e por G. F. Neumark Rothschild, em 1988 (*US Patent* 5252499).

Embora a *Nichia* tenha passado por dificuldades financeiras, Nakamura continuou a realizar suas pesquisas com HeS, visando a construção do LED **azul-brilhante**, usando ligas de AlGaIn e InGaIn para obter doador **tipo-p** como foi apresentado, em 1992 (*Japanese Journal of*

Applied Physics **31**, p. L1457), por Nakamura e Mukai; em 1993 [*Japanese Journal of Applied Physics* **32**, p. L8 e *Applied of Physics Letters* **62**, p. 2390 (Nakamura, Senoh e Mukai)] e [*Journal of Applied Physics* **74**, p. 3911) (Nakamura, Mukai, Senoh, Shin-ichi Nagahama e Iwasa)]; e em 1994 [*Applied of Physics Letters* **64**, p. 1687 e *Journal of Applied Physics* **76**, p. 8189) (Nakamura, Mukai e Senoh)]. Ainda na *Nichia*, em 1995 (*Journal of Vacuum Science & Technology* **A13**, p. 105), Nakamura apresentou seu famoso LED **azul-brilhante** com as HeS (InGaN/AlGaIn) e, também em 1995 (*Japanese Journal of Applied Physics* **34**, p. L797), ele, Senoh, Iwasa e Nagahama construíram um LED **azul-verde** com a HeS de GaN, com uma eficiência acima de 10%. Até deixar a *Nichia*, o que ocorreu em 1999, Nakamura e seu grupo investigou o ganho ótico de LED de InGaN, em 1996 [*Applied Physics Letters* **69**, p. 1568; 3034; 4056) (Nakamura, Senoh, Nagahama, Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Yasunobu Sugimoto e Hiroyuki Kiyoku)]; em 1997 [*Applied Physics Letters* **70**, p. 868; 1417) (Nakamura, Senoh, Nagahama, Iwasa, Yamada, Matsushita, Sugimoto e Kiyoku)]; e em 1998 [*Applied Physics Letters* **72**, p. 2014) (Nakamura, Senoh, Nagahama, Iwasa, Yamada, Matsushita, Kiyoku, Sugimoto, Tokuya Kozaki, Hitoshi Umemoto, Masahiko Sano e Kazuhuki Chocho)].

Destaque-se que, em 1997, Nakamura e Gerard Fasol publicaram o livro: **Th Blue Laser Diode: GaN Light Emitters and Lasers** (Springer-Verlag) e, em 2000, Nakamura, Fasol e Stephen J. Pearton publicaram o livro: **The Blue Laser Diode: The Complete Story** (Springer-Verlag).

Para detalhes dos trabalhos de Nakamura, ver sua *Nobel Lecture*: Shuji Nakamura, **Background Story of the Invention of Efficient Blue InGaN Light Emitting Diode** (08/12/2014, *Stockholm University*), bem como seu perfil no wikipedia (op. cit.).



ANTERIOR

SEGUINTE