

Leuchtende Halbleiter

Claudia Wickleder*

Halbleiter · Lumineszenz · LEDs

Zurzeit ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften anorganischer Festkörper ein hochaktuelles Thema, nicht zuletzt wegen der drastischen Umbrüche bei der Verwendung von Leuchtmitteln. Tatsächlich ist die Energieeinsparung beim Ersatz von Glühbirnen und sogar Energiesparlampen durch die hoch effizienten Leuchtdioden (LEDs) beträchtlich,^[1,2] da ca. 20 % der elektrischen Energie für Beleuchtungszwecke verwendet werden. Dabei kommen zwei unterschiedliche Technologien zum Einsatz, um weißes Licht zu erzeugen.^[3] Entweder werden drei Halbleiterdiode in den Farben Blau/Grün/Rot verwendet (Multi-Chip-LED), oder eine blaue Diode wird mit einem gelben Leuchtstoff (in der Regel Ce-YAG; Abbildung 1) oder mit einem grünen und



Abbildung 1. Grün und blau emittierende $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{N}$ -LEDs (links bzw. Mitte) sowie blaue LED, beschichtet mit dem gelben Leuchtstoff Ce-YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, rechts).

roten Leuchtstoff beschichtet (phosphor converted LEDs). In jedem Fall wird die primäre Strahlung also durch Halbleiterlumineszenz verursacht. Halbleiter, die effizient im langwelligen Bereich emittieren, sind schon lange bekannt, allerdings gelang der große Durchbruch für ihren Einsatz in der Beleuchtungstechnik erstaunlicherweise erst in den 1990er Jahren, als die im nahen UV-/blauen/grünen Bereich emittierenden Halbleiter Ga/InN entwickelt wurden.^[4] Auch für andere Anwendungen, wie Display-Hintergrundbeleuchtung, allgemeine und medizinische Sensorik oder Photovoltaik, sind lumineszierende anorganische Halbleiter wegen ihrer zumeist hohen Temperatur- und Langzeitstabilität, Umweltverträglichkeit und Ungiftigkeit die zukünftigen Materialien der Wahl.

In stoffchemischer Hinsicht ist die Zahl der im optischen Bereich verwendeten Halbleitermaterialien mit großer Bandlücke allerdings eher beschränkt.^[5] In der Regel sind dies typische binäre II/VI- oder III/V-Halbleiter oder deren Mischkristalle. So sind ZnO , ZnS und CdS schon früh eingehend untersucht worden, während heute eher III/V-Halbleiter genutzt werden. Für Anwendungen mit kurzwelliger Emission eignet sich besonders GaN, das im Nah-UV(NUV)-Bereich bei einer Wellenlänge von 364 nm emittiert. Darüber hinaus ergibt sich eine hinreichend effiziente Emission, da GaN im Unterschied zu GaP ein direkter Bandlückenemitter ist, der Übergang also unter Impulserhaltung stattfindet. Bei indirekten Emittoren haben die Elektronen im Leitungsband einen anderen Impuls als die Löcher im Valenzband, die Übergänge sind daher verboten und solche Materialien für Anwendungen als Leuchtstoffe ungeeignet. Außerdem ist GaN relativ unempfindlich gegen Defekte, sodass eine hohe Effizienz auch bei einer hohen Defektkonzentration erreicht werden kann. Die Substitution eines Teils der Ga-Ionen durch In führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Damit können, je nach In-Gehalt, blaue und grüne Leuchtdioden bis zu einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm erhalten werden (Abbildung 1).

Auch moderne rote und gelbe LEDs enthalten III/V-Halbleiterverbindungen, z.B. $(\text{AlGaIn})\text{P}$, wobei wiederum die Wellenlänge durch die Variation des Kationenverhältnisses variiert werden kann. Bei 650 nm wird eine interne Effizienz von nahezu 100 % erreicht, die allerdings bei kleineren Wellenlängen stark abnimmt. Darüber hinaus ist es bisher nicht möglich, effiziente Hochleistungs-LEDs mit diesen Materialien zu erhalten, denn durch die dabei erreichten höheren Temperaturen wird die Lumineszenz stark gequencht. Aus diesen Gründen wäre es wünschenswert, Materialien mit besseren Eigenschaften zu finden.

Auffallend ist insgesamt, dass lediglich nichtkomplexe anorganische Halbleiter bezüglich ihrer optischen Eigenschaften detailliert untersucht und für Anwendungen weiterentwickelt und genutzt werden. Selbst einfache Untersuchungen optischer Eigenschaften von komplexeren Halbleitern sind kaum beschrieben, obwohl sich solche Halbleiter möglicherweise durchaus für Anwendungen eignen. Auch für die Bildung von dünnen Filmen und Nanopartikeln, deren optische Eigenschaften stark von der Partikelgröße abhängen, werden in der Regel lediglich die gängigen Systeme verwendet.

Aus diesem Grund ist es äußerst begrüßenswert, dass Kanatzidis et al. kürzlich die Strukturen und Eigenschaften einer Reihe neuartiger, vielversprechender komplexer

[*] Prof. Dr. C. Wickleder

Anorganische Chemie, Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße, 57068 Siegen (Deutschland)
Fax: (+49) 271-740-2555
E-Mail: wickleder@chemie.uni-siegen.de

Halbleiter mit großer Bandlücke beschrieben haben.^[6] Dabei handelt es sich um die Verbindungen AZrPS_6 ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$). Diese kristallisieren in zwei unterschiedlichen Polymorphen, α - und β - AZrPS_6 . KZrPS_6 kristallisiert in der α -Form isotyp zum entsprechenden Selenid^[7] in der polaren Raumgruppe $Pmc2_1$, während CsZrPS_6 in der β -Form mit der azentrischen Raumgruppe $P1$ erhalten wurde. Die Rb-Verbindungen konnten je nach Reaktionsbedingungen in beiden Formen hergestellt werden. Die zuvor unbekannten Strukturen der β -Verbindungen, die kleine, stark verzwilligte Einkristalle bilden, wurden durch Synchrotronmessungen aufgeklärt.

Die beiden Polymorphe kristallisieren in ähnlichen Strukturen.^[6,8] Dabei werden jeweils anionische $1/\infty[\text{ZrPS}_6]^-$ -Ketten entlang der a -Achse gebildet (Abbildung 2c), die durch die Alkalimetallionen verknüpft werden (Abbil-

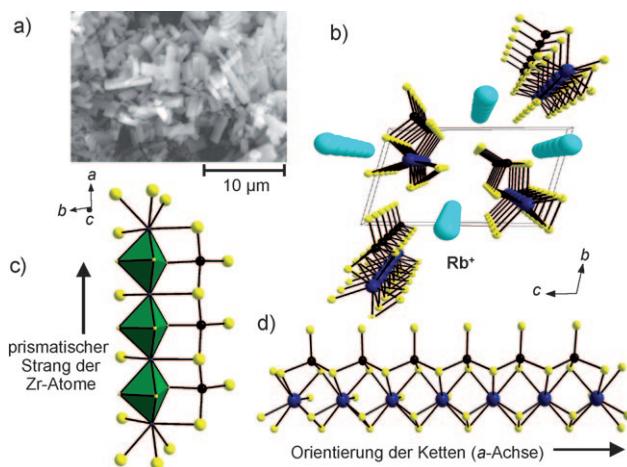


Abbildung 2. a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrokristalle von α -KZrPS₆. b) Kristallstruktur von β -RbZrPS₆ entlang [100], Zr: dunkelblau, S: gelb, P: schwarz, Rb: türkis. c, d) Projektionen der $1/\infty[\text{ZrPS}_6]^-$ -Ketten entlang der a -Achse.

nung 2b). Die Zr⁴⁺-Ionen sind jeweils verzerrt zweifach überdacht trigonal-prismatisch von S-Atomen koordiniert und werden auch durch eckenverknüpfte PS_4 -Einheiten verbunden. (Abbildung 2d). Der Unterschied beider Formen zeigt sich im Wesentlichen in der Anordnung der Baueinheiten zueinander.

Die optischen Eigenschaften der Verbindungen sind äußerst bemerkenswert. Die Absorptionsspektren zeigen einen steilen Anstieg bei der gleichen Energie, unabhängig vom Alkalimetallion und von der Struktur, was einer Bandlücke von ungefähr 2.1 eV (17000 cm^{-1}) entspricht (Abbildung 3a), in Einklang mit der orangenen Farbe der Verbindungen. Das Potenzial dieser Materialien zeigt sich an der Beobachtung der selbst bei Raumtemperatur intensiven roten Lumineszenz mit einem Maximum bei ca. 1.9 eV (Abbildung 3b,c); leider präsentieren die Autoren keine Quantenausbeuten. Die geringe Stokes-Verschiebung lässt aber darauf schließen, dass es sich um direkte Bandlückenemitter handelt, was wegen der kurzen Lebensdauern und der daraus resultierenden effizi-

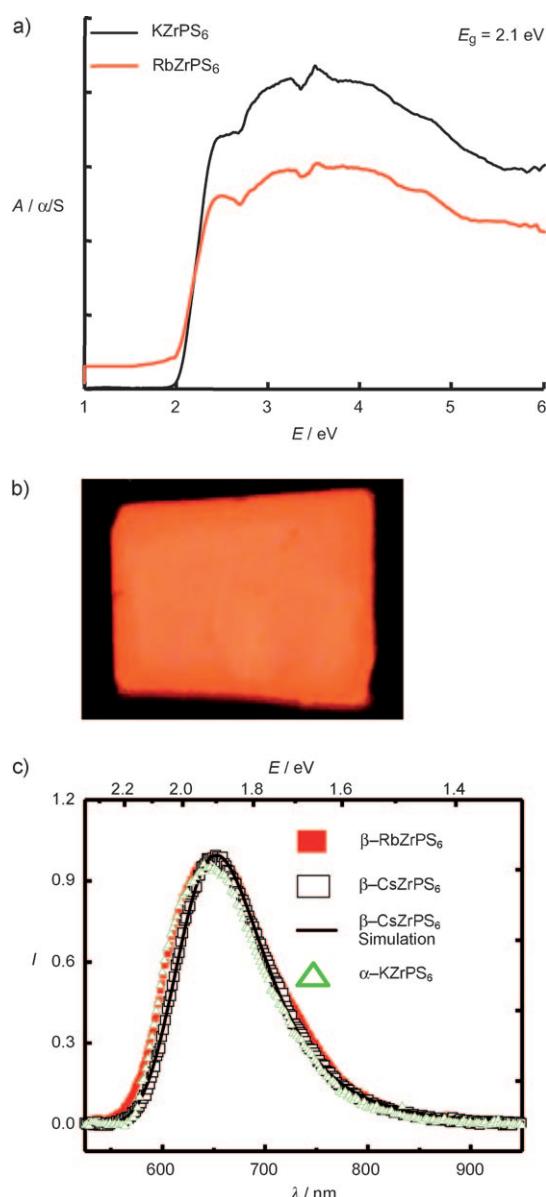


Abbildung 3. a) Absorptionsspektren von AZrPS₆, b) rot emittierender Film von KZrPS₆ auf Si (10×8 mm), c) Emissionsspektren von AZrPS₆.

enten Emission eine Voraussetzung für Anwendungen ist. Die asymmetrische Form der Emissionsbanden sowie die nichtlineare Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität belegen, dass die Emissionen durch Donor-Akzeptor-Übergänge verursacht werden.

Die Tatsache, dass sich die Emissionsmaxima der einzelnen Verbindungen nur unwesentlich gegeneinander verschieben (Abbildung 3), ist sehr auffällig und zeigt, dass die beteiligten Zustände des Valenz- und Leitungsbandes nicht mit den Alkalimetallionen variieren. Die Lebensdauern im Nanosekundenbereich untermauern die Hypothese der direkten Emission, allerdings sinkt die Lebensdauer mit abnehmender Größe der Alkalimetallionen durch strahlunglose Prozesse. Diese Befunde sind ein interessantes Beispiel für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen halbleitender Materialien. Die hohe Stabilität der Verbindungen ermöglicht so-

gar die Herstellung dünner, monodisperser, lumineszierender Filme von guter Qualität (Abbildung 3b).

Da die Verbindungen in azentrischen Raumgruppen kristallisieren, könnte man die Lumineszenzeigenschaften mit den nichtlinearen optischen Eigenschaften verknüpfen. So könnte bei hinreichender Effizienz des SHG-Effekts (Second Harmonic Generation) eine Anregung mit IR-Laserstrahlung durch deren Frequenzverdopplung zur elektronischen Anregung und darauf folgenden roten Emission führen. Die beschriebenen Halbleiter sind sicherlich interessante Materialien für weiterführende optische Untersuchungen.

Eingegangen am 18. August 2010
Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

- [1] S. Pimpalkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 180–182.
- [2] T. Taguchi, *IEEJ Trans.* **2008**, *3*, 21–26.
- [3] M. Zachau, D. Becker, D. Berben, T. Fiedler, F. Jermann, F. Zwaschka, *Proc. SPIE* **2008**, *6910*, 6910101.
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L8–L11; S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2390–2392.
- [5] E. F. Schubert, *Light Emitting Diodes*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**.
- [6] S. Banerjee, J. M. Szarko, B. D. Yuhas, C. D. Malliakas, L. X. Chen, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5348–5350.
- [7] S. Banerjee, C. D. Malliakas, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12270–12272.

Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH

MICHAEL GROß

Der Kuss des Schnabeltiers

und 60 weitere irrwitzige Geschichten
aus Natur und Wissenschaft

ISBN: 978-3527-32490-3
September 2009 278 S. mit 26 Abb.
Gebunden € 24,90

Groß berichtet von winzigen „Bärtierchen“, die schon mal einen „Winterschlaf“ von 100 Jahren machen; von Fröschen, die man getrost küssen kann, auch wenn sie sich nicht in Prinzen verwandeln; von der Rekonstruktion genetischer Codes, die uns irgendwann einen echten Jurassic Park bescheren könnten. „Die Maus, die in die Kälte ging“, „Bakterien halten zusammen“ oder „Die spinnen, die Spinnen!“ – Michael Groß hat Spaß an den intelligenten und mitunter etwas bizarren Erfindungen der Natur. Spannende Phänomene, dazu ungewöhnliche Forscherpersönlichkeiten und neueste Technologien stellt er in 61 Kapiteln vor.

Der Chemiker und Wissenschaftsjournalist, der auch für Magazine wie „Nature“ oder „New Scientist“ schreibt, zeigt, dass Wissenschaft Spaß macht, Neugier weckt und den eigenen Forschergeist beflügelt.



52034008_hu

 WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch