

Es werde Licht – mit Galliumnitrid: der Nobelpreis für Physik 2014

Paul Von Dollen, Siddha Pimputkar und James S. Speck*

Galliumnitrid · Leuchtdioden · Nobelpreis

Die Erfindung der Glühbirne war Auslöser einer kulturellen Revolution und markierte den Beginn des Zeitalters der Elektrifizierung, mit all den facttenreichen Technologien, die daraus hervorgegangen sind. Die Glühbirne selbst blieb trotz der vielen elektrischen Gerätschaften, die im Laufe der Zeit erfunden wurden, unangetastet, und zu einer echten Konkurrenz kam es erst mit der Einführung der weißen Leuchtdiode (LED). In Anerkennung dieser außergewöhnlichen Erfindung wurde der Nobelpreis für Physik 2014 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura für ihre bahnbrechende Entwicklung von Galliumnitrid(GaN)-basierten Materialien und Bauelementen, einschließlich der blauen LED zuerkannt.

Um weißes Licht mit Dioden erzeugen zu können, fehlte lange Zeit eine Komponente, nämlich die blaue Emission ($> 2.7 \text{ eV}$). Erste Forschungsaktivitäten zur Produktion blau emittierender Dioden reichen bis in die späten 60er und frühen 70er Jahre zurück; insbesondere an den RCA Laboratories und den Bell Laboratories wurde an diesem Thema gearbeitet.^[1] Trotz vielversprechender Ergebnisse, die in diesen frühen Studien erzielt wurden, erwies sich die schlechte strukturelle Qualität des GaN auf dem damals üblichen Trägermaterial, Saphir, als großes Problem. Ein weiterer Punkt war, dass GaN-Filme von Natur aus n-Leiter sind und man an der Herstellung von p-GaN, das für hoch effiziente Bauelemente benötigt wurde, scheiterte.

Da die mit der Herstellung von effizienten GaN-basierten blauen Emittoren einhergehenden Probleme unüberwindlich schienen, versiegte das Interesse an diesen Materialien, und die Forschungen richteten sich in der Folge auf andere Verbindungen wie ZnSe. Nur wenige Forschungsgruppen setzten die Arbeiten an GaN fort, unter anderem die Gruppe von Professor Akasaki an der Nagoya University.

In den späten 70er und 80er Jahren gab es erhebliche Forschungsaktivitäten zur Heteroepitaxie von chemisch unähnlichen Materialien bzw. von Materialien mit großer Gitterfehlpassung. Einer der Ansätze, um die Qualität von heteroepitaxialen Schichten zu verbessern, war die Verwendung einer intermediären Nukleations- oder Pufferschicht. Der Ansatz wurde z.B. für das Kristallwachstum von GaAs auf Si genutzt.^[2] S. Yoshida und Mitarbeiter nutzten dieses Konzept,

um eine Aluminiumnitrid(AlN)-Nukleationsschicht während der Abscheidung von GaN mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) zu erzeugen.^[3] Dieser Prozess führte zu einer deutlich verbesserten Qualität des GaN, die jedoch für eine effektive blaue Emission noch nicht ausreichte. Durch Anwendung der metallorganischen chemischen Dampfabscheidung (MOCVD) entwickelte Hiroshi Amano, ein Schüler Akasaki, einen zweistufigen Wachstumsprozess, bei dem zunächst bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ eine AlN-Nukleationsschicht abgeschieden wird,^[4] bevor anschließend bei hoher Temperatur ($950\text{--}1060^\circ\text{C}$) das GaN-Wachstum folgt. Die so hergestellten Filme wiesen eine deutlich geringere Defektdichte auf als jeder andere jemals hergestellte GaN-Film. Der zweistufige Wachstumsprozess nach Amano und Akasaki, der die Abscheidung einer AlN-Nukleationsschicht bei tiefer Temperatur beinhaltet, war ein entscheidender Durchbruch in der Nitrid-Forschung.

Das nächste Problem, das Akasaki und Amano angingen, war die Realisierung einer effizienten p-Dotierung. LEDs erfordern n- und p-Regionen sowie eine dazwischen liegende „aktive“ Region, in der die injizierten Elektronen und Elektronenlöcher unter Erzeugung von Licht rekombinieren (Abbildung 1). Magnesium (Mg) kam als möglicher p-Dotierstoff in Frage, wies aber eine inakzeptabel niedrige Dotiereffizienz auf. In einem zweiten entscheidenden Beitrag zur Entwicklung von Nitriden demonstrierte das Nagoya-Team, dass Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronenstrah-

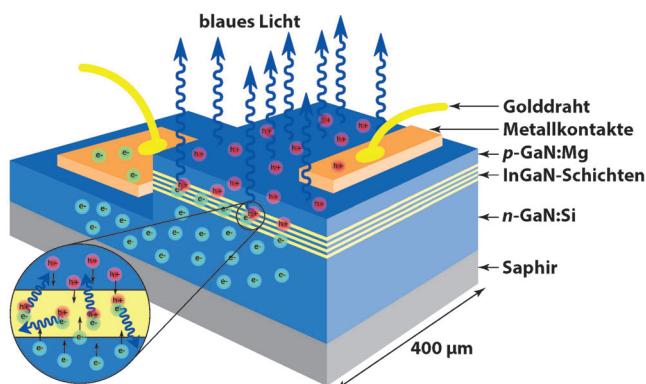


Abbildung 1. Prinzip der Emission von blauem Licht durch eine GaN-basierte LED. Die Ladungsträger werden aus p- (Elektronenlöcher) bzw. n-Regionen (Elektronen) injiziert und kombinieren unter Strahlungsemission in der aktiven Region des InGaN-Quantentrogs.

[*] P. Von Dollen, Dr. S. Pimputkar, Prof. Dr. J. S. Speck
Materials Department, University of California, Santa Barbara
Eng II., Bldg. 503, Rm. 1355, Santa Barbara, CA 93106-5050 (USA)
E-Mail: speck@ucsb.edu

len (LEEBI) Mg-Akzeptoren „aktivieren“ kann, um auf wirkungsvolle Weise Mg-dotiertes p-GaN zu bilden.^[5]

Shuji Nakamura bei Nichia Chemical Co. erkannte ebenfalls das Potenzial von GaN zur Erzeugung blauer Emission – trotz der allgemeinen Auffassung, dass ZnSe ein besserer Kandidat sei. Zur gleichen Zeit, in der Amano und Akasaki in Nagoya ihre Entdeckungen machten, entwickelte Nakamura unabhängig davon ein zweistrahliges MOCVD-System,^[6] das eine präzise Steuerung der Wachstumsbedingungen für GaN ermöglichte. In Verbindung mit bei tiefen Temperaturen (450–600 °C) abgeschiedenen GaN-Pufferschichten (eine Variante der von Amano und Akasaki verwendeten AlN-Schichten) gelang es Nakamura mit seinem einzigartigen System, epitaxiales GaN von bis dahin unerreichter Qualität herzustellen.^[7] In den Jahren 1991–92 erzeugt Nakamura p-GaN durch thermische Aktivierung von abgeschiedenem GaN. Während das frisch abgeschiedene Mg-dotierte Material einen hohen elektrischen Widerstand aufwies, wurde es nach einem geeigneten Glühprozess zum p-Leiter. Dieser Vorgang ähnelte dem LEEBI-Prozess, war aber besser steuerbar. Im selben Zuge wie das Nagoya-Team über die Aktivierung von Mg-dotiertem GaN berichtet hatte, lieferte Nakamura sogleich die korrekte Erklärung für den Effekt: Wasserstoff. Wasserstoff wurde während der Filmbildung ungewollt in das GaN-Gitter eingebaut und „passierte“ die Mg-Akzeptoratome; das Entfernen des Wasserstoffs durch thermische Behandlung verursachte die „Aktivierung“. Tieftemperatur-Pufferschichten (GaN und AlN) und thermische Aktivierung des Mg-Dotierstoffs sind heute etablierte industrielle Standardverfahren für die Produktion von GaN-basierten LEDs.

In weiteren Studien demonstrierte Nakamura leuchtstarke LEDs mit p-n-Homoübergang.^[8] Er entwickelte alle individuellen Schichtkomponenten, insbesondere die InN/GaN-Legierung („InGaN“), um hochleistungsfähige Emitter herzustellen. Auf der Grundlage dieser Entwicklungen stellte er 1993 erst blaue, dann grüne LEDs vor.^[9] 1994 produzierte

eine Forschungsgruppe um Nakamura die erste Weißlicht-LED. Ende 1995/Anfang 1996 veröffentlichte Nakamura die GaN-basierte Laserdiode^[10] – was sogar bis zum Tag der Bekanntgabe als unmöglich eingeschätzt wurde! Ein Jahrzehnt später wurden violette Laserdioden in der Massenproduktion von CD- und DVD-Spielern eingesetzt.

Nakamuras Kombination eines gelben Leuchtmittels mit einer blauen LED zur Erzeugung von weißem Licht begründete das Gebiet der Festkörperbeleuchtung und markierte „den Anfang vom Ende der Edison-Glühbirne“. Heutige kommerzielle weiße LEDs haben eine Leuchteffizienz von mehr als 150 Lumen/Watt (LPW), deutlich mehr als Glühbirnen (12 LPW) oder Fluoreszenzlampen (80 LPW). Der Fortschritt auf diesem Gebiet war rasant, auch im Vergleich zu anderen LED-Typen; in nur wenigen Jahren konnten die LPW-Werte für GaN-basierte LEDs mit den Werten anderer, jahrzehntealter LED-Typen gleichziehen (Abbildung 2).

GaN-basierte LEDs sind in modernen Technologien bereits weit verbreitet, z.B. als Hintergrundbeleuchtung für Flüssigkristallanzeigen, in Vollfarben-LED-Displays (mit InGaN-basierten grünen und blauen Emittoren) und nun auch als Primärlichtquelle in der Festkörperbeleuchtung. In US-Haushalten verbraucht Beleuchtung ca. 18 % der Elektrizität. Das US Department of Energy schätzt, dass durch die Einführung von Festkörperbeleuchtungen der Elektrizitätsverbrauch bis zum Jahr 2025 um 217 TWh (rund 6 % des Gesamtverbrauchs) gesenkt werden kann. Neue GaN-basierte Beleuchtungstechnologien umfassen adaptives Licht, laserbasierte Beleuchtung und optische Datenübertragung („Li-Fi“). Effiziente, kompakte und robuste GaN-basierte LEDs ermöglichen sogar netzunabhängige, transportable Beleuchtungsformen durch Nutzung von Solarenergie und Batterien.

Abgesehen von der Beleuchtungstechnologie sind Nitridbasierte Bauelemente auch für eine Reihe anderer Anwendungen interessant. Die breite Bandlücke (> 3.5 eV), die erzeugt wird, wenn man GaN mit AlN legiert, kann zu Emission

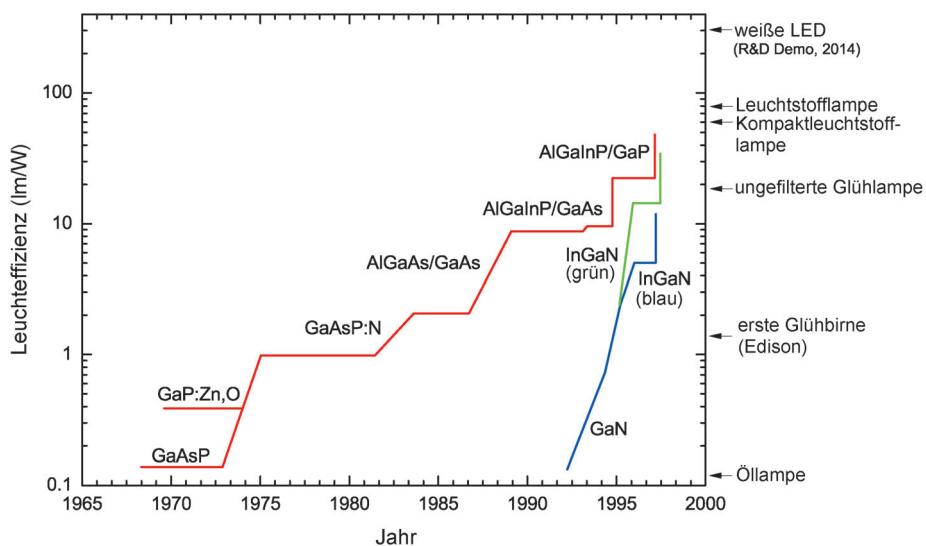


Abbildung 2. Entwicklung der Leuchteffizienz verschiedener Leuchtmittel. Man beachte den rasanten Fortschritt bei GaN-basierten blauen und grünen LEDs in den letzten 20 Jahren.

im UV-Bereich führen, was für Reinigung und Sterilisation genutzt werden kann. Die Bandlücke kann gezielt eingestellt werden, um das Wachstum von Pflanzen zu optimieren („LED-basierte Agrikultur“). Nitrid-basierte Halbleiter sind ferner sehr vielversprechend für Anwendungen als Radiofrequenzmodule.

Nitride als eine Materialklasse haben neue Perspektiven in der Festkörperphysik eröffnet. Zum Beispiel kristallisieren GaN und die verwandten Verbindungen AlN und InN in der Wurtzitstruktur, welche polar ist. Damit weisen diese Nitride, im Unterschied zu gewöhnlichen Halbleitern wie Si oder GaAs, eine spontane Polarisierung auf und zeigen außerdem eine markante spannungsinduzierte Polarisierung, auch bezeichnet als piezoelektrische Polarisierung. Nitrid-basierte Heterostrukturen, die entlang der natürlichen *c*-Achse gezüchtet wurden, gehen große Polarisationsänderungen ein und verfügen über hohe interne elektrische Felder. Diese Polarisationseffekte beherrschen die Physik der Nitride und haben neue Forschungsbereiche erschlossen. Die Bildung von qualitativ hochwertigen Nitridmaterialien fiel mit David Vanderbilts Quantentheorie der Polarisierung zusammen.^[11] In der Folge veröffentlichte das Nagoya-Team eine der ersten Schlüsselarbeiten, in der die Bedeutung von polarisations-assoziierten elektrischen Feldern in Nitrid-Quantentöpfen aufgezeigt wurde.^[12] Überraschenderweise dienten die Nitride, nicht die klassischen Ferroelektrika, als Modellsystem für den Nachweis, dass Polarisierung eine Bulkeigenschaft von Festkörpern ist – und eine Eigenschaft, die nicht klassisch beschrieben werden kann.

Dieser Nobelpreis ist nicht zuletzt eine Würdigung von Durchhaltevermögen und Hartnäckigkeit – beides zwingende Voraussetzungen für eine Forschung, die viele wohl als hoffnungsloses Unterfangen beurteilt haben. Zweifellos wurde

ähnliches auch über das „Licht ohne Rauch“ gesagt. So wie die Glühbirne den Beginn eines neuen Zeitalters eingeleitet hat, werden auch diese neuen Entdeckungen enorme gesellschaftliche und wissenschaftliche Auswirkungen haben.

Eingegangen am 3. November 2014
Online veröffentlicht am 19. November 2014

-
- [1] a) H. P. Maruska, J. J. Tielen, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *15*, 327–329; b) H. P. Maruska, D. A. Stevenson, J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 303–305; c) M. Illegems, R. Dingle, R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 3797–3800.
 - [2] B. Y. Tsaur, M. W. Geis, J. C. C. Fan, R. P. Gale, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *38*, 779–781.
 - [3] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42*, 427–429.
 - [4] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353–355.
 - [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L2112–L2114.
 - [6] S. Nakamura, Y. Harada, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2021–2023.
 - [7] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1705–L1707.
 - [8] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1998–L2001.
 - [9] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2390–2392.
 - [10] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L74–L76.
 - [11] a) R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 1651–1654; b) F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R10024–R10027.
 - [12] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L382–L385.