

Blaue LEDs

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201502664
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201502664

Blaues Licht: eine faszinierende Entdeckungsreise (Nobel-Aufsatz)**

Isamu Akasaki*

Blaue LEDs · Galliumnitrid · Halbleiter · Laserdioden · Leuchtdioden

1. Einleitung

Der Satz „Am Anfang war das Licht“ versinnbildlicht, wie sehr Licht mit unserem Leben verbunden ist. Licht ist für uns Menschen und viele andere Geschöpfe unverzichtbar, und der Mensch war schon in Urzeiten auf der Suche nach Lichtquellen. Nach dem Feuer kam die elektrische Glühbirne, die Fluoreszenzlampe und schließlich, in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts, die lichtemittierenden Halbleiterlichtquellen (die Leuchtdiode (LED) und die Laserdiode (LD)). Wenngleich diese Lichtquellen bereits einen breiten Wellenlängenbereich abdecken, hinkte die Entwicklung hochenergetischer Leuchtkörper deutlich hinterher. Entsprechend war die Entwicklung einer effizienten blauen LED ein lange verfolgter Traum der Forscher weltweit. Blaue LEDs sind entscheidende Bestandteile von farbigen LED-Displays und allgemeinen Beleuchtungsanwendungen.

Drastische Verbesserungen in der Kristallqualität von Galliumnitrid (GaN)^[1] sowie das Vermögen, die Leitfähigkeit von Nitrid-basierten p- und n-Halbleitern zu kontrollieren,^[2,3] ermöglichen in den späten 80er Jahren die Herstellung von hell leuchtenden GaN-basierten blauen/ultravioletten (UV) LEDs mit p-n-Kontakt,^[2] hochleistungsfähigen blau-violetten LDs^[4] und vielen anderen neuartigen Bauelementen. Diese Erfolge eröffneten ein gänzlich neues Feld der Elektronik.

In diesem Aufsatz möchte ich die historischen Ereignisse schildern, die zur Erfindung der ersten blauen/UV-LED mit p-n-Kontakt geführt haben.

2. Anfänge der LED-Forschung

1962 entwickelten N. Holonyak, Jr. und S. F. Bevacqua eine rote LED auf der Basis von Galliumarsenidphosphid (GaAsP).^[5] Es war die erste LED in der Welt, die sichtbares Licht emittierte. 1968 folgten R. A. Logan und Mitarbeiter mit einer grünen LED aus Stickstoff-dotiertem Galliumphosphid (GaP:N).^[6] Allerdings bestand damals keine Aussicht auf die Entwicklung einer blauen LED, die bei der kürzesten Wellenlänge im sichtbaren Spektrum betrieben wird und die höchste Energie erzeugt.

Die Energie der aus Halbleiterleuchtkörpern wie LEDs freigesetzten Photonen entspricht in etwa der Bandlücke (E_g) des verwendeten Halbleiters. Die Wellenlänge von blauem Licht liegt im Bereich 445–480 nm, was einer Bandlücke von

2.6–2.8 eV entspricht. Damit ergaben sich zwei Anforderungen für die Herstellung einer blauen LED.

Anforderung [A]: Es müssen Halbleiter mit einer Bandlücke von ungefähr 2.6 eV oder größer verwendet werden, die eine Wellenlänge von 480 nm oder kürzer erzeugen (blaues Licht). Solche Halbleiter werden als „Halbleiter mit großer Bandlücke“ bezeichnet. Zum Vergleich beträgt die Bandlücke des bekanntesten Halbleiters Silicium 1.1 eV.

Anforderung [B]: Vorteilhaft sind Halbleiter mit direkter Bandlücke, bei denen der Impuls der Elektronen am Boden des Leitungsbandes nahezu gleich dem Impuls der Löcher am oberen Ende des Valenzbandes ist (wie in Abbildung 1 gezeigt), da auf diese Weise eine hohe Wahrscheinlichkeit für

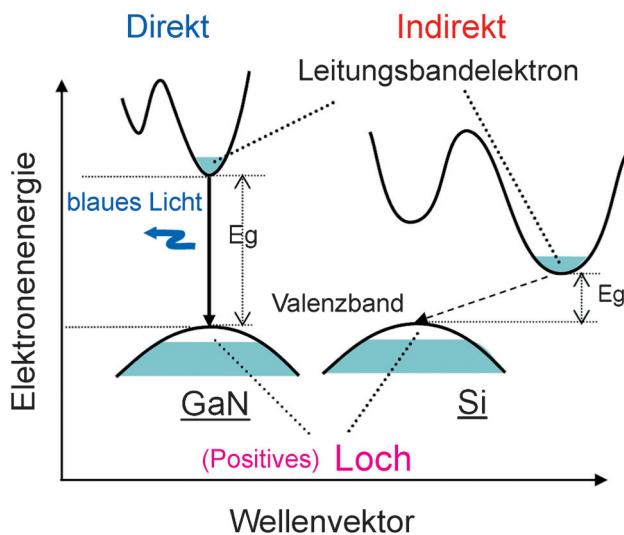


Abbildung 1. Bandstrukturen von GaN (direkte Bandlücke) und Si (indirekte Bandlücke).

[*] Prof. I. Akasaki
Meijo University
1-501 Shiogama-guchi, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502 (Japan)
und
Nagoya University Akasaki Research Center
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601 (Japan)
E-Mail: akasaki@ccmfs.meijo-u.ac.jp

[**] Copyright © Nobelstiftung 2014. Wir danken der Nobelstiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Abdruck einer deutschen Fassung dieses Vortrages.

strahlende Rekombination resultiert. Halbleiter mit indirekter Bandlücke haben hingegen eine geringere Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination, weil die Elektronen- und Löcherimpulse stark unterschiedlich sind.

Allerdings sind die Anforderungen **[A]** und **[B]** nicht immer ausreichend. Um hochleistungsfähige LEDs herzustellen, müssen **(1)** hochqualitative Einkristalle gezüchtet werden und **(2)** p-n-Kontakte erzeugt werden (Abbildung 2).

Halbleiter, die mehr Löcher (Defektelektronen) als Elektronen haben, werden als p-Halbleiter bezeichnet, solche



Isamu Akasaki wurde am 30. Januar 1929 in Chiran-cho in der Präfektur Kagoshima geboren. Er erwarb 1952 einen Abschluss an der Kyoto University und promovierte 1964 als Dr. Eng. in Elektronik an der Nagoya University. 1952 trat er in die Forschungsabteilung bei der Kobe Kogyo Corporation (heute Fujitsu Ltd.) ein und arbeitete dort an der Untersuchung von elektronischen Materialien. Zu seinen ersten Erfolgen gehörte die Entwicklung eines Produktionsprozesses für den Leuchtschirm in Kathodenstrahlröhren für TV-Geräte und für Röntgen-

Szintillatoren. 1959 wechselte er an die Nagoya University, wo er nach Anstellungen als Forschungsassistent und Assistant Professor zum Associate Professor berufen wurde.

1964 wurde er Leiter des Basic Research Laboratory IV und dann General Manager des Semiconductor Department am Matsushita Research Institute Tokyo, Inc. (MRIT). Dort begann er seine Forschungen über optoelektronische Materialien und Bauelemente. Er entwickelte hochqualitatives GaAs mit der weltweit höchsten Elektronenbeweglichkeit mittels VPE (1968) und die seinerzeit hellste rote GaP-LED (1970). 1978 entwickelte er mit seiner Gruppe am MRIT die blaue Flip-Chip-GaN-LED mittels Hydriddampfphasenepitaxie (HVPE).

1981 wechselte er auf eine Professur an die Nagoya University und begann von neuem mit der Züchtung von GaN mittels MOVPE. 1986 gelang seiner Gruppe die Herstellung von hochqualitativem GaN mithilfe der Niedertemperatur-Pufferschichttechnik. Dotieren des hochqualitativen GaN mit Mg und Aktivierung durch Elektronenbeschuss (LEEBI) führte zu niederesistivem p-GaN (1989). Es folgte die erste blaue/UV-GaN-LED mit p-n-Kontakt (1989) und die Leitfähigkeitskontrolle von n-GaN durch Dotierung mit Si (1990). Mit einer GaInN/GaN-QW-Diode gelang 1995 erstmals eine stimulierte Emission bei 388 nm und Raumtemperatur, 1996 entwickelten sie eine LD mit einem AlGaN/GaN/GaInN-QW bei 376 nm. Im Jahr 2000 zeigten sie in theoretischen Studien die Richtungsabhängigkeit des piezoelektrischen Feldes und die Existenz von unpolaren/semipolaren GaN-Kristallen.

Professor Akasaki ist Professor an der Nagoya University und Direktor des Research Center for Nitride Semiconductor Core Technologies an der Meijo University. Er erhielt zahlreiche Ehrungen und Preise, darunter die Heinrich Welker Medal des International Symposium on Compound Semiconductors (1995), den IEEE/LEOS Engineering Achievement Award (1995), den Laudise Prize der International Organization for Crystal Growth (1998), den Jack A. Morton Award des IEEE (1998), den Solid State Science & Technology Award der Electrochemical Society (1999), den Toray Science & Technology Prize der Toray Science Foundation (2000), den Outstanding Achievement Award der Japan Society of Applied Physics (2002), den Order of the Rising Sun, Gold Rays with Neck Ribbon der japanischen Regierung (2002), den Takeda Award der Takeda Foundation (2002), den SSDM Award der International Conference on Solid State Devices & Materials (2003), die Edison Medal des IEEE (2011), den Order of Culture (2011), den Imperial Prize, den Japan Academy Prize (2014) und, zusammen mit Shuji Nakamura und Hiroshi Amano, den Nobelpreis für Physik 2014.

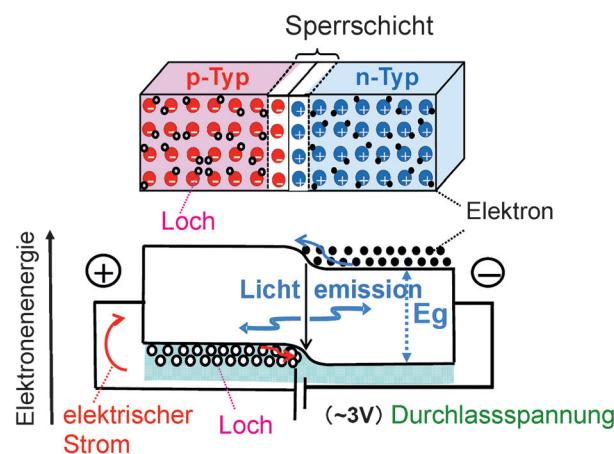


Abbildung 2. Schematischer Aufbau einer LED mit p-n-Kontakt.

mit mehr Elektronen als Löchern sind n-Halbleiter. Ein p-n-Kontakt ist eine atomar kontinuierliche Grenzfläche zwischen einem p- und einem n-Halbleiter. Solche p-n-Kontakte werden für die Herstellung von Bauelementen wie Leuchtdioden, Solarzellen und Transistoren benötigt.

Es ist jedoch äußerst schwierig, die zusätzlichen Bedingungen **(1)** und **(2)** in einem Halbleiter mit großer Bandlücke zu realisieren; dieser Umstand hat die Entwicklung von hochleistungsfähigen blauen LEDs viele Jahre gebremst.

In den späten 60er und den 70er Jahren wurden Materialien wie Siliciumcarbid (6H-SiC) mit $E_g = 3.0$ eV, Zinkseleiden (ZnSe) mit $E_g = 2.7$ eV und GaN mit $E_g = 3.4$ eV als Kandidaten für blaue LEDs gehandelt. SiC war der einzige Halbleiter mit großer Bandlücke, mit dem damals p-n-Kontakte erzeugt werden konnten, und einige Forscher versuchten, mit diesem Material eine blaue LED zu entwickeln.^[7] Ich selbst hatte absolut kein Interesse an SiC, weil es eine indirekte Bandstruktur aufweist und eine effiziente Lichtemission darum unmöglich ist. Andererseits war bekannt, dass ZnSe und GaN Halbleiter mit direkter Bandlücke sind (siehe Tabelle 1), aber es war schwer, große Kristalle dieser Materialien zu züchten. Wann immer sich die Herstellung großer makroskopischer Kristalle als schwierig erwies, wendet man allgemein die Methode des epitaxialen Wachstums von ein-

Tabelle 1: Ein Vergleich zwischen ZnSe und GaN.

	ZnSe	GaN
[A] Energielücke (E_g)	2.7 eV	3.4 eV
[B] Bandstruktur	direkt	direkt
[1] Kristallwachstum Substrat Gitterfehlpassung	leicht GaAs 0.26%	zu schwierig Saphir 16%
[2] p-n-Kontakt	damals noch nicht realisiert	
Zahl an Forschern	viele	wenige
Phys. & chem. Stabilität	niedrig	hoch

kristallinen dünnen Filmen an. Beim epitaxialen Wachstum aus der Gasphase wird das für das Kristallwachstum vorgesehene Material in Form eines Gases auf das Substrat geleitet. Das Kristallwachstum findet dann in der Weise statt, dass sich die kristallographischen Achsen der wachsenden Kristalle und des Substrats einander angleichen. Diese Methode wurde im großen Umfang zur Bildung von hochqualitativen Halbleitern mit Nanostrukturierung genutzt. Die Begriffe „Homoepitaxie“ und „Heteroepitaxie“ werden verwendet, wenn der gezüchtete Kristall der gleiche bzw. ein anderer ist wie der Substratkristall. In letzterem Fall ist es erforderlich, dass die Gitterkonstanten der beiden Kristalle möglichst ähnlich sind.

Unter Beschuss mit einem Elektronenstrahl emittiert ZnSe helles Licht. Einkristalline ZnSe-Filme guter Qualität können durch Gasphasenepitaxie auf GaAs-Einkristallsubstraten gezüchtet werden, da die Gitterkonstanten sehr ähnlich sind. Viele Forscher arbeiteten deshalb mit ZnSe, um Leuchtkörper mit blauer Emission zu realisieren.

Ich machte mir allerdings Gedanken um die Instabilität von ZnSe, die durch dessen niedrige Kohäsionsenergie (Bindungsenergie) verursacht wird. Ein weiteres Problem war die geringe Kristallinität, die aus den niedrigen Wachstumstemperaturen resultierte, die man für dieses Material anwenden musste. Eine Technik zur p-Dotierung von ZnSe wurde erst später entwickelt (1988),^[8] ebenso wie eine Zinkcadmiumselenid (ZnCdSe)/ZnSe-Heterostruktur (1991).^[9] Tatsächlich waren die Lebensdauern optischer Leuchtkörper aus ZnSe sehr kurz, und die Forschungen an diesem Material wurden bald eingestellt.

3. Kurze Geschichte der GaN-Forschung

3.1. Erste Versuche der Entwicklung einer blauen GaN-LED

Von 1964 bis 1981 forschte ich am Matsushita Research Institute in Tokio (MRIT). Während dieser Frühphase der Forschungen über Nitrid-Halbleiter der Gruppe III erkannte ich das große Potential dieser Materialien für blau emittierende Funktionseinheiten. Die einzigartigen Eigenschaften von Nitriden – Härte, große direkte Bandlücken, Ungiftigkeit – waren äußerst vielversprechend und boten Aussichten für ein weites Forschungsfeld.

1967 züchteten ich und Masafumi Hashimoto am MRIT Aluminiumnitrid(AlN)-Kristalle durch Gasphasenreaktion und bestimmten die Winkelfrequenzen der longitudinalen und transversalen optischen Phononen, indem wir die berechnete Reflektivität an die Reststrahlen anglichen.^[10] Wegen der überaus hohen E_g von ca. 6.2 eV war es jedoch sehr schwierig, AlN als elektrolumineszierendes Material zu verwenden.

In der Zwischenzeit (1969) gelang H. P. Maruska und J. J. Tietjen die Herstellung von einkristallinen GaN-Filmen auf Saphirsubstraten mittels Hydridgasphasenepitaxie (HVPE). Sie fanden, dass GaN ein Halbleiter mit direkter Bandlücke mit $E_g = 3.34$ eV bei Raumtemperatur (RT) ist.^[11] 1971 entwickelten J. I. Pankove et al. eine blaue GaN-LED mit Metall-Isolator-Halbleiter(MIS)-Konfiguration (Abbildung 4).^[12] R. Dingle et al. beobachteten eine stimulierte

Emission und Laserwirkung in einkristallinen Nadeln von GaN bei 2–4 K.^[13] Diese Ergebnisse führten zu einer Intensivierung der Forschungen, die schließlich in der Entwicklung von blauen Lichtemittern aus GaN resultierten (Phase (A) in Abbildung 3).

Mitte bis Ende der 70er Jahre kam die Forschung über GaN fast gänzlich zum Erliegen, und auch das Interesse an GaN-basierten Bauelementen ging deutlich zurück (Phase (B) in Abbildung 3). Der Grund war, dass niemand hochqualitative, halbleiterfähige GaN-Einkristalle herstellen oder die elektrische Leitfähigkeit des Materials (insbesondere p-Leitungsverhalten) kontrollieren konnte. Beide Faktoren sind jedoch entscheidend, um eine hochleistungsfähige Leuchtdiode auf Basis eines Halbleitermaterials mit p-n-Kontakt zu konstruieren. Dennoch setzten einige Forscher die Arbeiten zu den Grundlagen und physikalischen Eigenschaften von GaN fort.^[14,15]

Hinzu kam außerdem, dass theoretische Studien darauf hindeuteten, dass es aufgrund des Selbstkompensationseffekts unmöglich sein könnte, p-Leitung in Halbleitern mit großer Bandlücke wie GaN und ZnSe zu erzielen.^[16]

Trotz dieser trüben Aussichten begann ich 1973 an der Herstellung von GaN-Einkristallfilmen mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) zu arbeiten. 1975 kam die HVPE als Herstellungsmethode hinzu. Mein Ziel war die Entwicklung GaN-basierter LEDs und LDs mit p-n-Kontakt. 1978 entwickelte meine Forschungsgruppe am MRIT eine blaue GaN-LED vom MIS-Typ mit einer speziellen Konfiguration aus GaN-Säulen vom n-Typ (n^+), die in einer Matrix aus einer dicken n-GaN-Schicht auf einem dünnen isolierenden GaN-Substrat eingebettet waren, wie in Abbildung 4 gezeigt. Die n^+ -Säulen konnten als Kathode verwendet werden, was die Fertigung der MIS-LEDs enorm vereinfachte.^[17,18] Die externe Quantenausbeute betrug 0.12 %, was der höchste bis dahin erreichte Wert war. Aufgrund der MIS-Struktur war allerdings eine hohe Betriebsspannung nötig, und die Helligkeit war noch deutlich geringer als die der später von uns entwickelten LEDs mit p-n-Kontakt.^[2]

3.2. Wahl der Kristallzuchtmethode

Erste Hinweise auf das große Potenzial von GaN als blau lumineszierendes Material gaben sich zu erkennen, als ich in den mittels HVPE gezüchteten Kristallen, die unter dem Mikroskop viele Risse und Krater aufwiesen, kleine, aber hochwertige Kristallite beobachtete. Ich war intuitiv überzeugt, dass es möglich sein musste, die Leitfähigkeit zu kontrollieren (und auch p-GaN herzustellen), falls eine Kristallqualität dieser Art auf der Fläche eines gesamten Wafers erhalten werden könnte. So entschloss ich mich 1978, noch einmal an den Anfang zurückzukehren, also zu den Grundlagen des Kristallwachstums. Ich denke, dass diese Entscheidung ein großer Wendepunkt nicht nur für mich selbst, sondern auch für die weltweite GaN-Forschung war, die zu dieser Zeit stagnierte (Phase (B) in Abbildung 3).

Es ist bekannt, dass die Qualität von Kristallen von der Natur der chemischen Reaktionen abhängt, die am Kristallwachstum beteiligt sind – oder anders ausgedrückt, von der

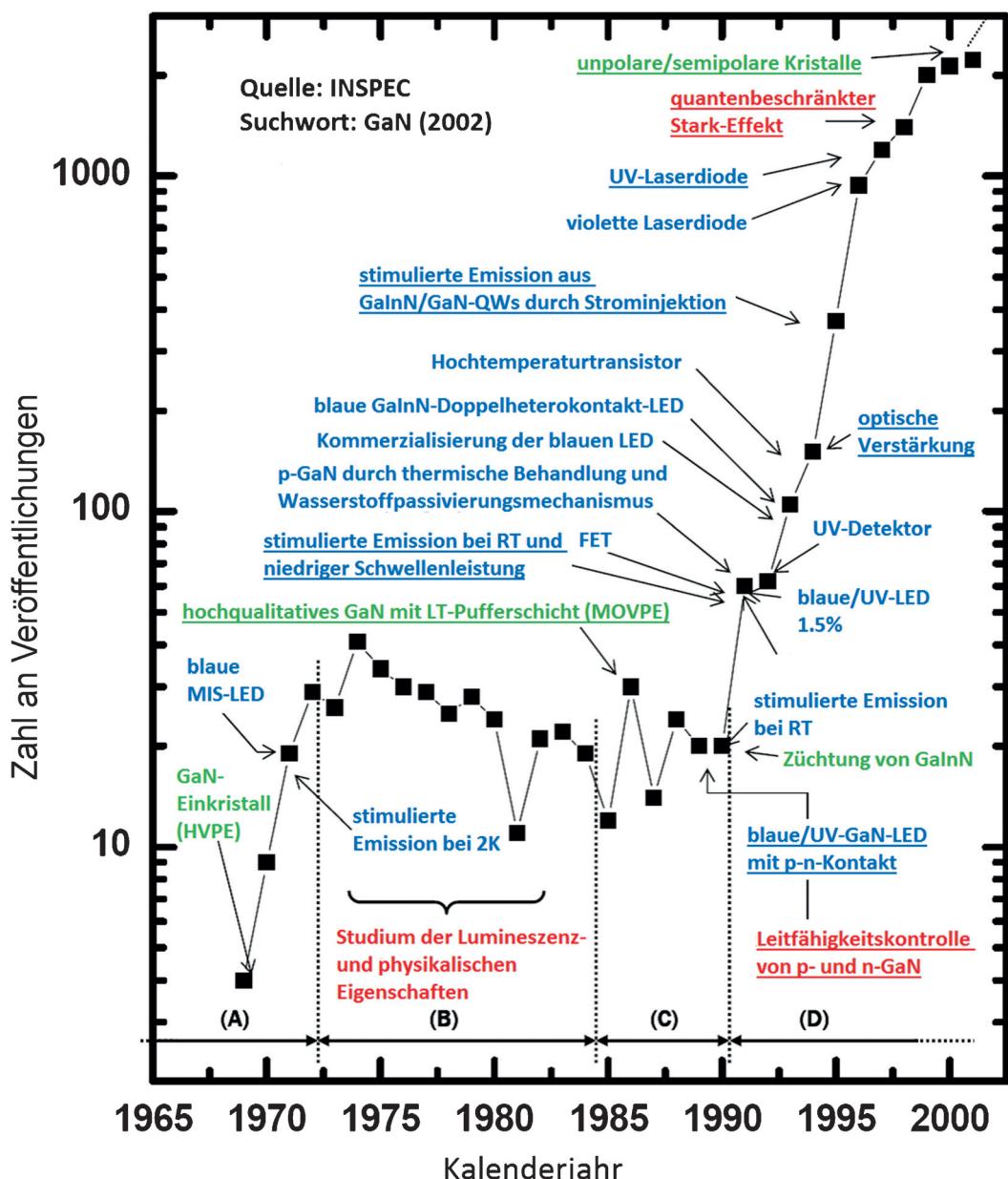


Abbildung 3. Zahl der Veröffentlichungen (INSPEC) und Forschungsaktivitäten zu Nitriden von 1969 bis 2002. Angegeben ist jeweils das Jahr der Erstentdeckung einer Erfindung. Die meisten Ergebnisse wurden mittels MOVPE unter Verwendung der LT-Pufferschichttechnik nach 1986 erzielt. Der steile Anstieg in der Zahl der Veröffentlichungen ist eine direkte Folge der Schlüsselerfindungen (hochqualitatives GaN, gezielte Kontrolle der p- und n-Leitfähigkeit und blaue/UV-LED mit p-n-Kontakt) in den späten 80er und den 90er Jahren. Unterstrichene Erfindungen stammen aus der Arbeitsgruppe Akasaki. Grün: Kristallzüchtung, blau: Bauelemente, rot: Leitfähigkeitskontrolle und Physik.

Methode und den Bedingungen des Kristallwachstums. Daher bestimmte die Wahl der Wachstumsmethode in entscheidender Weise die Zukunft der Forschung auf diesem Gebiet. Epitaxiales GaN kann durch MBE, HVPE oder metallorganische Dampfphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt werden; letztere Technik ist auch als metallorganische chemische Dampfabscheidung (MOCVD) bekannt (siehe Tabelle 2).

Aus Erfahrung wusste ich, dass MBE dazu neigte, stickstoffdefizitäre Produkte zu liefern und außerdem das Kristallwachstum sehr langsam war. HVPE hatte das Problem, dass die Kristallqualität durch merkliche Umkehrreaktionen

gemindert wurde, außerdem war das Kristallwachstum zu schnell, um Schichtdicken im Nanometerbereich zu erzeugen. Diese Methoden waren also ungeeignet, um hochqualitative GaN-Kristalle herzustellen.

Die MOVPE-Technik hingegen, die H. M. Manasevit et al. 1971 erstmals zur Züchtung von GaN verwendet hatten,^[19] die danach aber fast nie wieder für diesen Zweck eingesetzt wurde, schien besser geeignet, da keine Umkehrreaktionen stattfanden. Darüber hinaus konnte bei Legierungen wie Aluminiumgalliumnitrid (AlGaN) und Gallium-indiumnitrid (GaInN) die Menge des Dotierstoffs über die Strömungsgeschwindigkeit der zugeführten Gase leicht kon-

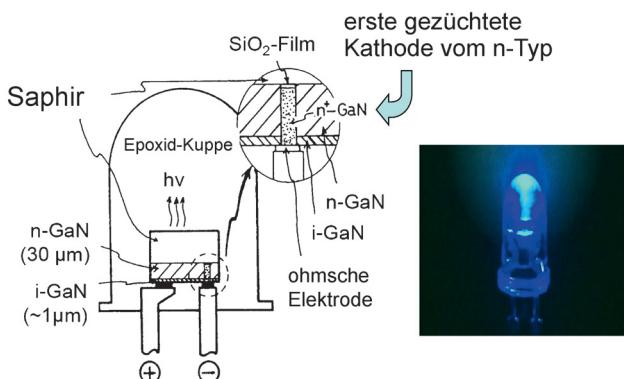
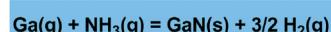


Abbildung 4. Schematischer Aufbau und Photographie einer blauen MIS-GaN-LED (entwickelt 1978).

Tabelle 2: Methoden der Kristallzüchtung von GaN.

Molekularstrahlepitaxie (MBE)

I. Akasaki, 1974



Probleme: Stickstoffunderschuss, (damals) langsames Kristallwachstum

Hydriddampfphasenepitaxie (HVPE)

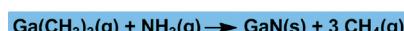
H.P. Maruska und J.J. Tietjen, 1969



Probleme: Umkehrreaktionen, Kristallwachstum zu schnell

Metallorganische Dampfphasenepitaxie (MOVPE)

H.M. Manasevit et al., 1971



Vorteile:

- keine Umkehrreaktionen
- leicht zu steuernde Wachstumsgeschwindigkeit, Zusammensetzung und Dotierung

trolliert werden. Daher entschloss ich mich, MOVPE als Methode für das Kristallwachstum von GaN einzusetzen. Es war eine überaus wichtige Entscheidung. Als Substrat wählte ich vorläufig (bis ein besser geeignetes Substrat verfügbar würde) die *c*-Fläche von Saphir, da dieses Material selbst unter den harschen MOVPE-Bedingungen (Temperaturen über 1000 °C und Ammoniak-Atmosphäre) stabil ist und eine ähnliche Kristallsymmetrie wie GaN hat.

Die Tatsache, dass noch heute GaN-basierte Kristalle und Bauelemente hauptsächlich durch MOVPE auf Saphirsubstrat gezüchtet werden, ist ein klares Indiz, dass meine Wahl nicht falsch war.

4. Herstellung von hochqualitativen GaN-Einkristallen

4.1. Entwicklung der Niedertemperatur-Pufferschichtmethode mittels MOVPE

Nachdem diese wichtigen Entscheidungen getroffen waren, kehrte ich an die Nagoya University zurück, um dort mittels MOVPE GaN-Kristalle höchster Qualität zu erzeugen. Mit dabei waren meine Doktoranden Yasuo Koide und

Hiroshi Amano, die große Anstrengungen in diese Richtung unternahmen. Allerdings war es selbst mit der MOVPE-Methode nicht einfach, homogene GaN-Filme herzustellen. Nach vielen Versuchen und Fehlschlägen nahmen wir drastische Veränderungen und Verbesserungen am Reaktor und den Wachstumsbedingungen vor.

Die erste Verbesserung war, dass Koide organometallische Verbindungen wie Trimethylgallium (TMGa) (und Trimethylaluminium (TMAI) für die Herstellung von AlGaN) mit NH₃ und Wasserstoffgas (H₂) als Träger direkt vor dem Reaktor mischte und dieses Gemisch durch eine Gasleitung auf das Substrat blies, das nun aber nicht, wie in vorherigen Versuchen, horizontal positioniert war, sondern in einem Winkel von 45° gekippt wurde (Abbildung 5). Wir erhöhten

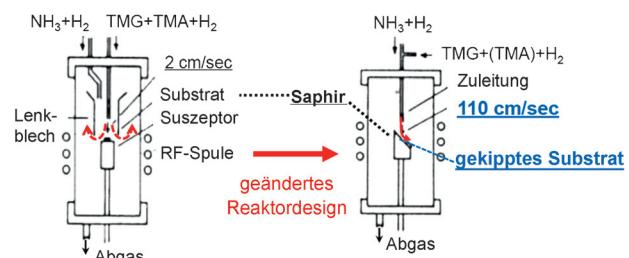


Abbildung 5. Schematischer Aufbau des MOVPE-Reaktors vor und nach der Veränderung des Reaktordesigns.

auch drastisch die Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Reaktor von nur 2 cm s⁻¹ auf ungefähr 110 cm s⁻¹. Auf diese Weise konnten wir die Bildung von Addukten des NH₃ mit der organometallischen Komponente vermindern und konvektive Gasströme auf dem hochtemperierten Substrat unterdrücken. Wir erhielten stattdessen einen einheitlichen Gasstrom, der die Bildung von homogenen GaN-Filmen ermöglichte. Obwohl die Filmdicke über den gesamten Wafer ziemlich konstant war, bedeutete dies nicht, dass es keine Risse oder Vertiefungen gab. Wir fanden auch keine nennenswerte Verbesserung der elektrischen oder optischen Eigenschaften, was auf das Vorliegen von Gitterdefekten und ungewollt eingeführten Verunreinigungen hindeutete.

Ich vermutete, dass dies in erster Linie auf die hohe Grenzflächenenergie zurückzuführen war, die aus der großen Gitterfehlpassung von 16% zwischen GaN und dem Saphirkristall resultiert (Abbildung 6). Tatsächlich galt für das epitaxiale Wachstum von Halbleiterkristallen damals das ehrne Gesetz, wonach eine vollständige Gitterpassung anzustreben sei – wie es beim GaAs-Wachstum auf einem GaAs-Substrat der Fall ist. Für ein heteroepitaxiales Wachstum wäre bereits eine Fehlpassung von 1% zu viel, um Kristalle guter Qualität zu erhalten.

Um dieses Problem zu überwinden, entwickelten wir 1985 die Niedertemperatur(LT)-Pufferschichtmethode.^[1, 18, 20] Bei dieser Methode erzeugt man eine dünne Pufferschicht (20–50 nm) aus einem Material, dessen physikalische Eigenschaften denen von GaN und Saphir ähneln. Diese Schicht ist dünn genug, um die Übertragung der kristallographischen Information vom Substrat in die epitaxiale Schicht nicht zu stören (Abbildung 7). Die Temperatur für die Abscheidung

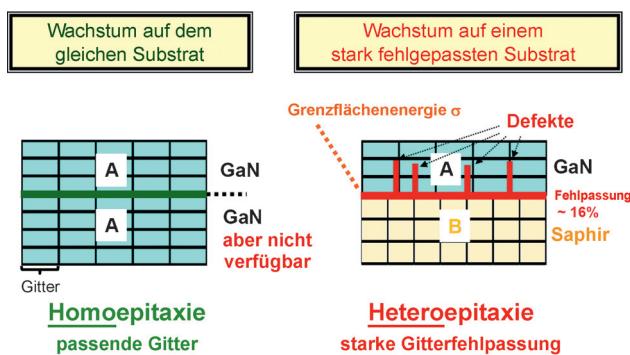


Abbildung 6. Homoepitaxie (GaN auf GaN) und Heteroepitaxie (GaN auf Saphir).

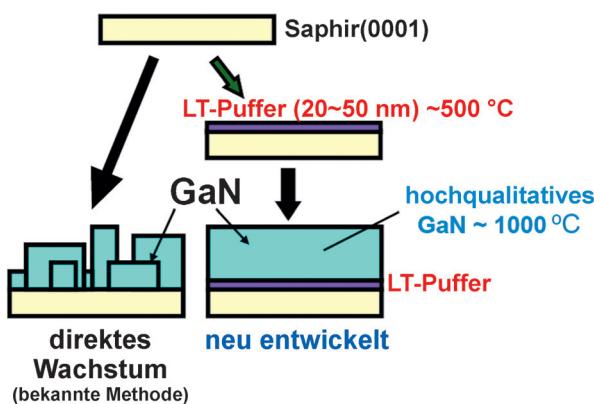
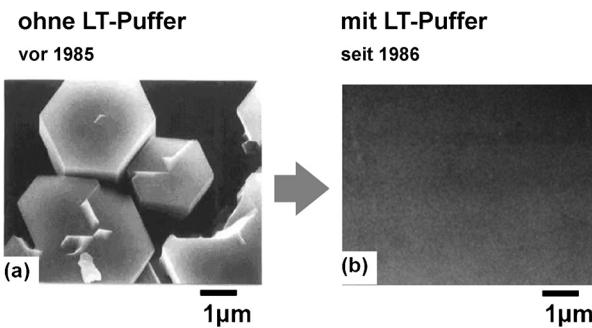


Abbildung 7. Niedertemperatur-Pufferschichtmethode für die Herstellung von hochqualitativem GaN.

der Pufferschicht liegt bei einigen 100°C, was deutlich niedriger ist als die typische Wachstumstemperatur für einkristallines GaN. Nach Abscheidung der Pufferschicht wird dann die Temperatur auf die für das epitaxiale Wachstum von GaN-Einkristallen erforderliche Temperatur von ungefähr 1000°C erhöht.

Die Idee ist, eine weiche oder flexible dünne Schicht zwischen dem Substrat und den GaN-Film zu bringen, die nicht die starre Struktur eines Einkristalls hat. Der Zweck der Pufferschicht ist, Bedingungen herzustellen, die einer Homoepitaxie – wo es im Prinzip keine Grenzflächenenergie gibt – möglichst nahekommen. Als Materialien für die Pufferschicht kamen für mich AlN, GaN, Zinkoxid (ZnO) und SiC in Frage. Als erstes versuchten wir AlN, mit dem ich bereits vertraut war.^[10]

Amano verfeinerte die LT-AlN-Pufferschichtmethode und erhöhte die Strömungsgeschwindigkeit der Gase weiter auf etwa 430 cm s⁻¹. Mit diesem Ansatz gelang es uns schließlich, den weltweit ersten epitaxialen GaN-Film von extrem hoher Qualität (Halbleiterqualität) herzustellen.^[1] Dies stellte eine drastische Innovation in der GaN-Forschung dar.

Rasterelektronenmikroskopien (SEM) der GaN-Filme auf Saphir-Substrat zeigten, dass die Oberflächenmorphologie der Filme durch die LT-AlN-Pufferschicht deutlich verbessert war (Abbildung 8).^[1,22] Der GaN-Film hatte eine spiegelnde Oberfläche, frei von Vertiefungen oder Rissen,

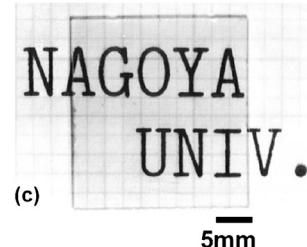


Abbildung 8. Rasterelektronenmikrographien von GaN auf Saphir a) ohne LT-Pufferschicht und b) mit LT-Pufferschicht. c) Photographie eines spiegelnden und transparenten GaN-Films auf Saphir mit LT-Pufferschicht.

und war so durchsichtig, dass man Buchstaben auf einem darunterliegenden Papier klar lesen konnte (Abbildung 8c).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigte, dass die Einführung einer LT-AlN-Pufferschicht die Dichte an Kristalldefekten, z.B. Versetzungen, ebenfalls deutlich verringerte.^[21] Auch die Röntgenbeugungsprofile zeigten eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität.^[1,22] Die Restkonzentration an Donorspezies (Elektronen) sank auf rund 10¹⁷ cm⁻³, was mehr als zwei Größenordnungen niedriger ist als in Proben ohne Pufferschicht.^[22] In weiteren Studien konnte die Elektronenkonzentration auf unter 10¹⁵ cm⁻³ gesenkt werden.^[18] Gleichzeitig stieg die Elektronenbeweglichkeit deutlich auf mehrere 100 cm² V⁻¹ s⁻¹.^[22,23]

Abbildung 9 zeigt, dass das Photolumineszenzspektrum von undotiertem GaN auf einer LT-AlN-Pufferschicht von Nahkantenemissionen dominiert ist, wohingegen GaN ohne

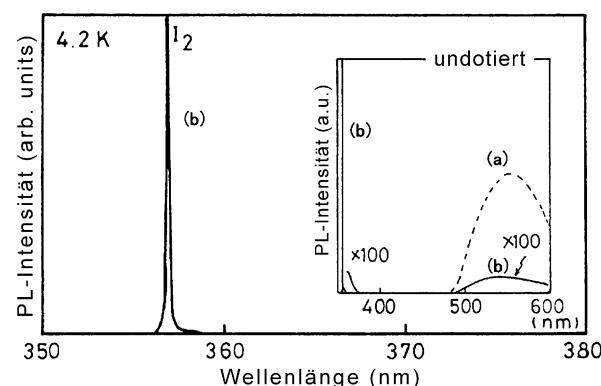


Abbildung 9. Photolumineszenzspektren (4.2 K) von undotierten GaN-Filmen auf Saphirsubstraten: a) ohne Pufferschicht (gestrichelte Linie mit Einschub), b) mit LT-Pufferschicht (durchgezogene Linie).

Pufferschicht eine gelbe Emission aus tiefen Energieniveaus als Hauptemission zeigt.^[22] Im Spektrum eines anderen GaN-Films mit LT-AlN-Pufferschicht konnten freie Excitonlinien (FE^A und FE^B) und durch Verunreinigungen verursachte Excitonen (DBE und ABE) klar beobachtet werden, was eine drastische Verbesserung der Kristallqualität anzeigen.^[24] Neben der Kristallqualität wurden durch die Einführung der LT-AlN-Pufferschicht auch die elektrischen und Lumineszenzeigenschaften des GaN enorm verbessert,^[1, 22–24] wie wir bereits in den Abbildungen 8 und 9 gesehen haben.

Einfach unvergesslich ist der Nervenkitzel, den ich beim Anblick der durchsichtigen und spiegelnden GaN-Kristalle spürte. Ein Ziel war erreicht, von dem ich seit den frühen 70er Jahren geträumt hatte.

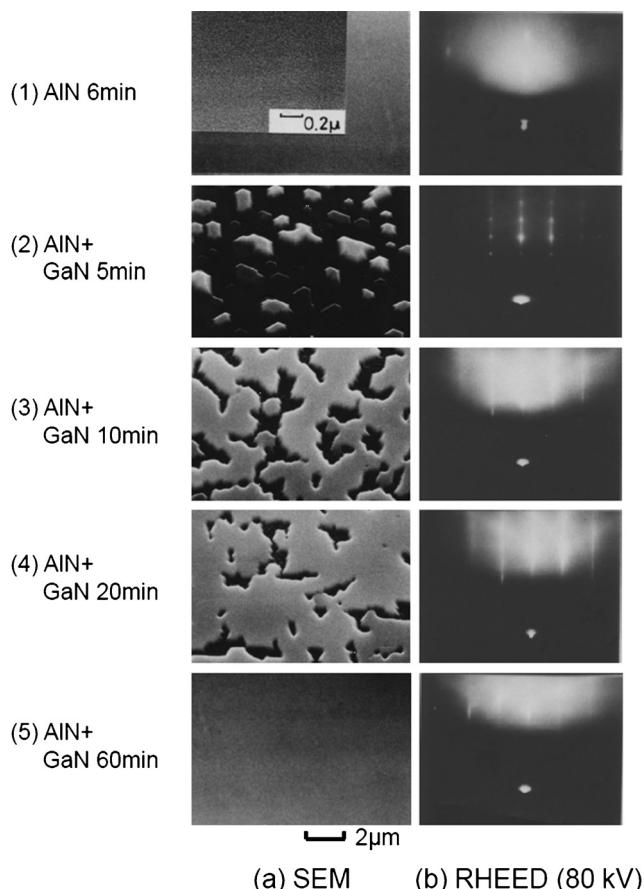
Die Pufferschichtmethode war ein epochaler Durchbruch und ermöglichte ein kontrolliertes Wachstum von GaN und GaN-Legierungen mit drastisch verbesserter Kristallqualität. Dies wiederum erlaubte eine gezielte Steuerung der Leitfähigkeit von p- und n-Nitriden und führte zur Entwicklung von blauen LEDs mit p-n-Kontakt sowie einem Wiederaufleben der Materialwissenschaft der Nitride.

1991 berichtete S. Nakamura, dass eine LT-GaN-Pufferschicht den gleichen Effekt wie eine LT-AlN-Pufferschicht hatte.^[25]

Heute ist die LT-Pufferschichttechnologie mittels MOVPE das Standardverfahren zur Herstellung von hochqualitativen GaN und Nitridlegierungen.

4.2. Kristallwachstumsmodell

Um die Rolle der LT-AlN-Pufferschicht zu klären, wurden unterschiedliche Phasen des GaN-Wachstums auf der c-Fläche von Saphir durch SEM und reflektive Hochenergielektronenbeugung (RHEED) untersucht.^[21–23] Abbildung 10 (Aufnahme von Kazumasa Hiramatsu et al.) zeigt a) SEM-Bilder der Oberflächenmorphologie während des Kristallwachstums und b) die entsprechenden RHEED-Muster für die gleiche Region. Bild (1) in Abbildung 10a wurde von der abgeschiedenen AlN-Pufferschicht mit einer Dicke von 50 nm aufgenommen; die Schicht erscheint einheitlich und strukturlos. Das Bild im Einschub, das bei hoher Auflösung aufgenommen wurde, lässt jedoch feine Teilchen von wenigen Nanometern Größe erkennen, die in der strukturierten Matrix eingebettet scheinen. Das zugehörige RHEED-Muster in Abbildung 10b zeigt etwas diffuse Spots zusammen mit einem Halo-ähnlichen Muster, das mit den SEM-Ergebnissen in Einklang ist. Es wird angenommen, dass die AlN-Pufferschicht aus feinen Kristalliten in einer amorphen Matrix besteht. Nach 5 min Wachstumsdauer (Bild (2) in Abbildung 10a) haben sich abgeschnittene pyramidale Tafeln (trapezoide Kristalle) gebildet. Daran schließt sich ein zweidimensionales laterales Wachstum an, wie in Bild (3) gezeigt. Hat der GaN-Film eine bestimmte Dicke erreicht, beginnt ein quasi-laterales Wachstum, wie in Bild (4) zu erkennen. Schließlich ist das gesamte Substrat von einem flachen GaN-Film bedeckt, wie in Bild (5). Bild (2) in Abbildung 10b zeigt das RHEED-Muster nach 5 min Wachstum. Das Spot-artige Aussehen bestätigt das Vorliegen dreidi-



(a) SEM (b) RHEED (80 kV)

Abbildung 10. a) Rasterelektronenmikrographien und b) reflektive Hochenergielektronenbeugungsmuster zu verschiedenen Zeitpunkten während des GaN-Wachstums auf Saphir mit LT-Pufferschicht.

dimensionaler GaN-Inseln. Das anschließend gebildete Schlierenmuster resultiert aus der zunehmend flacher werdenden Oberfläche.

Abbildung 11 zeigt ein niedrig aufgelöstes Hellfeld-TEM-Bild vom Querschnitt eines GaN-Films auf einer LT-AlN-Pufferschicht.^[21] Innerhalb der GaN-Schicht erkennt man drei Zonen mit unterschiedlicher Mikrostrukturierung. Die an die AlN-Pufferschicht angrenzende Zone weist feine Bildkontraste auf, die eine gewisse Zahl von Defekten anzeigen. Diese etwa 50 nm dicke Zone nennt man entsprechend die „schadhaften Zone“ („faulted zone“, Z_F). Über der schadhaften Zone befindet sich eine andere Zone, in der



Abbildung 11. Hellfeld-TEM-Aufnahme von GaN auf Saphir mit LT-AlN-Pufferschicht (Querschnitt).

trapezoide Kristalle vorliegen, die den abgeschnittenen hexagonal pyramidalen GaN-Inseln entsprechen, die im SEM beobachtet wurden (siehe Bild (3) in Abbildung 10 a). Da die Defektdichte in dieser ca. 150 nm dicken Zone sehr viel geringer ist als in der schadhaften Zone, spricht man von der „teilintakten Zone“ („semi-sound zone“, Z_{ss}). Die oberste Zone ist die „intakte Zone“ („sound zone“, Z_s), sie enthält nur noch sehr wenige Defekte, entsprechend einer hochqualitativen GaN-Schicht.

Abbildung 12 zeigt ein etwas höher aufgelöstes Dunkelfeld-TEM-Bild, das mehr Details über die Mikrostruktur der AlN-Schicht und die unterschiedlichen Zonen im GaN-Film liefert. Die Bildkontraste lassen erkennen, dass die AlN-Schicht aus säulenförmigen feinen Kristallen besteht. Der

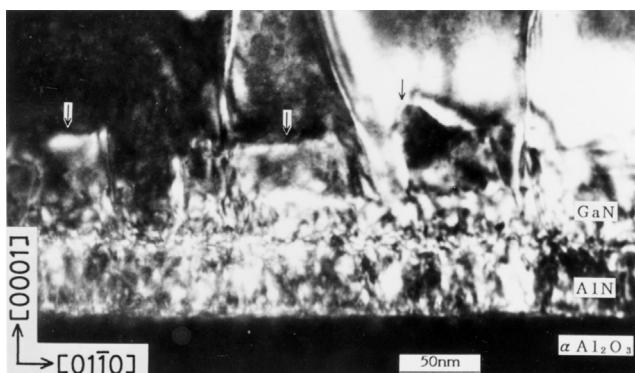


Abbildung 12. Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von GaN auf Saphir mit LT-AlN-Pufferschicht (Querschnitt).

Durchmesser liegt in der Größenordnung von 10 nm, was der Vorderseite der säulenförmigen Kristalle entspricht. Die AlN-Schicht hat eine amorphe Struktur bei der Abscheidungstemperatur des AlN (Abbildung 10, Bild (1)). Wird die Temperatur von der niedrigen Abscheidungstemperatur des AlN auf die für das epitaxiale Wachstum von GaN erforderliche Temperatur von 1000°C hochgefahren, findet eine Festkörperumwandlung statt, und im AlN bilden sich feine säulenförmige Strukturen. Ein ähnlicher Kontrast kann in der schadhaften Zone im GaN-Film gesehen werden, was darauf hinweist, dass GaN in der schadhaften Zone ebenfalls aus säulenförmigen feinen Kristallen besteht. Es ist wahrscheinlich, dass jede GaN-Säule von einem GaN-Keimkristall an der Spitze eines säulenförmigen AlN-Kristalls gewachsen ist. Man nimmt daher an, dass die hoch-dichte Nukleation von GaN aufgrund der sehr viel höheren Dichte an AlN-Säulen im Vergleich zur GaN-Bildung direkt auf dem Saphirsubstrat erfolgt. Die beiden Situationen sind in Abbildung 13 (1)–(3) und Abbildung 8a beschrieben.

Abbildung 13 zeigt das vorgeschlagene Wachstumsmodell für einen GaN-Film auf der c -Oberfläche eines Saphirsubstrats mit einer LT-AlN-Pufferschicht. Jeder feine GaN-Kristall beginnt entlang der kristallographischen c -Achse zu wachsen und bildet eine säulenförmige Struktur. Jede der Säulen ist in dieser Phase leicht gekippt oder verdreht und absorbiert so die mechanische Spannung, die von der großen Gitterfehlpassung verursacht wird. Dies lässt vermuten, dass eine geometrische Selektion^[26] der feinen GaN-Kristalle

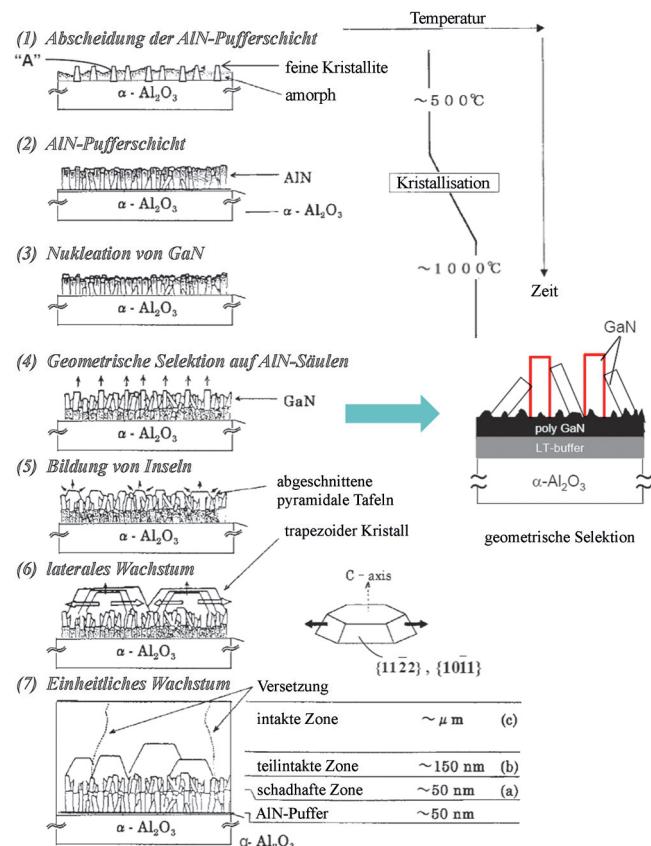


Abbildung 13. Modell für das GaN-Wachstum auf Saphir mit LT-Pufferschicht: Vorschlag einer „geometrischen Selektion“ der feinen GaN-Kristalle.

stattfindet, und entsprechend werden die säulenförmigen feinen GaN-Kristalle im Zuge des Kristallwachstums größer, wie in Abbildung 13 (4) gezeigt. Die Zahl der an der Vorderseite entstehenden Säulen nimmt allmählich ab, und die Frontfläche der Säulen wird entsprechend größer. Da nur diejenigen Säulen übrig bleiben, die entlang der schnellsten Wachstumsrichtung wachsen – also entlang der c -Achse –, sind am Ende alle Säulen mit ihrer c -Achse in der Normalen zum Substrat ausgerichtet, wie die Pfeile in Abbildung 13 (4) anzeigen. In der schadhaften Zone bilden sich trapezoide Inseln auf den säulenförmigen Kristallen, wie in Abbildung 11 zu erkennen war. In dieser Phase sind alle säulenförmigen Kristalle entlang der c -Achse ausgerichtet, und diese Orientierung überträgt sich auf die trapezoiden Inseln, wie in Abbildung 13 (5) gezeigt. Diese Inseln wachsen bevorzugt zu größeren trapezoiden Kristallen, die dann kleinere benachbarte Inseln bedecken und die teilintakte Zone bilden.

Im weiteren Verlauf tritt ein laterales Wachstum und Koaleszenz der Inseln ein, wie in den SEM-Bildern (3) und (4) in Abbildung 10 a gezeigt wurde. Die trapezoide Kristalle wachsen schneller in lateraler Richtung (siehe Abbildung 13 (6)), weil die Wachstumsgeschwindigkeit der c -Oberfläche sehr viel geringer ist. Dieses laterale Wachstum setzt sich fort, bis die Inseln vollständig zu einer kontinuierlichen Schicht koalesziert sind.

Da alle Inseln praktisch die gleiche kristallographische Orientierung haben, bildet sich eine glatte, gut ausgerichtete

GaN-Schicht mit niedriger Defektdichte, wie in Abbildung 8b zu sehen ist. Dieses einheitliche, schichtweise Wachstum erzeugt also die intakte Zone.

Beim direkten Wachstum, also ohne LT-Pufferschicht, entstehen hingegen GaN-Säulen mit vielen verschiedenen Größen und Höhen. Sie wachsen in alle Raumrichtungen, was zu einer rauen Oberfläche mit vielen Vertiefungen führt, die teilweise bis auf das Saphirsubstrat hinabreichen (siehe Abbildung 8a). Für die optimale Dicke der abgeschiedenen AlN-Schicht wurden ungefähr 50 nm gefunden. Bei zu dicker Schicht (z.B. 150 nm) wurde der GaN-Film polykristallin. Lag außerdem die Abscheidungstemperatur der AlN-Pufferschicht nahe der Temperatur, bei der AlN-Kristalle gebildet werden können, wies die Oberfläche des GaN viele hexagonale Erhebungen auf.^[23]

5. Entdeckung von p-GaN und Demonstration einer blauen/UV-LED mit p-n-Kontakt

Nachdem es uns gelungen war, die Qualität der GaN-Kristalle gezielt zu kontrollieren, konnten wir mit Versuchen zur p-Dotierung beginnen. Trotz wiederholter Fortschritte bei der Zn-Dotierung von hochwertigen GaN-Filmen auf einer LT-AlN-Pufferschicht wurde kein erfolgreiches Resultat erzielt (obwohl der Widerstand des Films gesteigert werden konnte). 1988 fand Amano, dass die Zn-bedingte Lumineszenzintensität stark anstieg, wenn ein hochqualitativer Zn-dotierter GaN-Film bei Raumtemperatur oder darunter mit niederenergetischen Elektronen beschossen wurde (LEEBI-Technik, low-energy electron beam irradiation).^[27] Wir vermuteten, dass sich das Fermi-Niveau der Probe veränderte und dies möglicherweise zu einer Verschiebung in Richtung p-Leitung führte. Die Probe zeigte jedoch keine p-Leitung. Wir erkannten dann, dass Mg ein potenziell flacherer Akzeptor als Zn ist, da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Mg und Ga kleiner ist als die zwischen Zn und Ga.^[28] Anfang 1989 dotierte mein Doktorand Masahiro Kito hochqualitatives GaN auf einer LT-Pufferschicht mit Mg. Als Dotierstoffe wurden Biscyclopentadienylmagnesium (Cp_2Mg) oder Methyl- Cp_2Mg (MCp_2Mg) verwendet.^[29,30]

Danach wendeten wir LEEBI auf die Probe an und fanden, dass die Mg-bedingte blaue Lumineszenz deutlich erhöht war, während die Spektrenform unverändert blieb. Hall-Effekt-Messungen^[2] ergaben, dass sich die Probe in einen p-Kristall mit niedrigem Widerstand umgewandelt hatte. Das Ergebnis wurde später durch Messungen des elektronenstrahlinduzierten Stroms (EBIC) bestätigt.^[31]

Wir stellten sogleich eine hochleistungsfähige blaue/UV-GaN-LED mit p-n-Kontakt her, die eine ermutigende Strom-Spannungs($I-V$)-Kennlinie zeigte. Dies war im Jahr 1989, und es war das weltweit erste Bauelement dieser Art (Abbildung 14a,b).^[2] Die LED zeigte eine blaue Emission bei

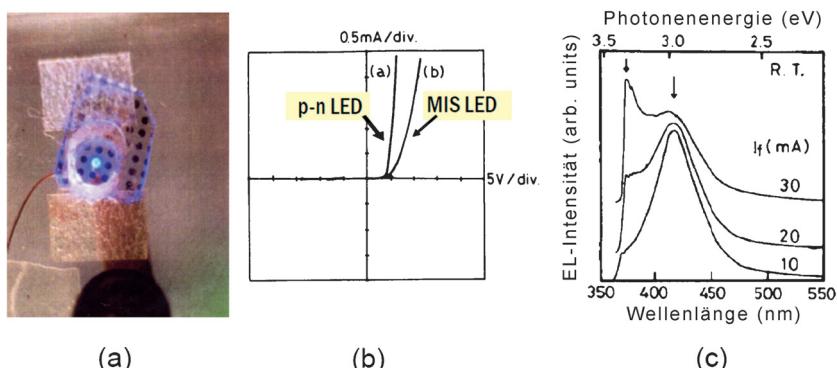


Abbildung 14. a) Blaue/UV-GaN-LEDs (schwarze Punkte) mit p-n-Kontakt. An lediglich eine LED ist ein elektrischer Strom angelegt, die blaues Licht emittiert. b) $I-V$ -Kennlinien einer LED mit p-n-Kontakt (links) und einer MIS-LED (rechts). c) EL-Spektren einer blauen/UV-GaN-LED mit p-n-Kontakt.

niedrigem Eingangsstrom (< 20 mA) sowie eine zusätzliche Emission im nahen UV bei hohem Eingangsstrom (Abbildung 14c).^[31]

Als möglichen Mechanismus für den LEEBI-Effekt schlugen wir eine „Coulomb-Explosion“ vor.^[32] Nach diesem Modell erzeugt der Elektronenstrahl viele freie Elektronen und Löcher (Coulomb-Explosion), welche den Bruch der Mg-H-Bindungen verursachen und aktives Mg als Akzeptorverunreinigung erzeugen. Der Mechanismus wurde später durch Forscher der University of Illinois bestätigt,^[33] und man fand, dass der Effekt sogar bei niedrigen Temperaturen auftritt.^[27,33]

1992 erzeugten S. Nakamura und Mitarbeiter p-GaN durch thermische Behandlung oberhalb von 400°C in einer H₂-freien Atmosphäre. Es wurde geklärt, dass Mg durch die Bildung eines Mg-H-Komplexes passiviert wird.^[34] Um p-Nitride herzustellen, ist es daher entscheidend, den Mg-Akzeptor durch Freisetzung des Wasserstoffs zu aktivieren.^[35] Tatsächlich gibt es eine hohe Konzentration von Wasserstoffatomen in mittels MOVPE hergestellten Nitriden. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die Konzentration von Restdonoren drastisch reduziert werden sollte, bevor man Probleme im Zusammenhang mit der Passivierung von Akzeptoren durch Wasserstoff angeht;^[36] dies ist auch ein wohlbekanntes Problem bei III-V-Halbleitern und Si.

Diese Ergebnisse zeigen klar, dass die Verbesserung der Kristallqualität durch die LT-Pufferschichtmethode, Mg-Dotierung und Mg-Aktivierung die entscheidenden Fortschritte in der Entwicklung von p-leitfähigen Nitriden mit großer Bandlücke waren.

In späteren Arbeiten entwickelten wir außerdem erstmals p-Nitridlegierungen: p-AlGaN 1991–92^[37] und p-GaInN 1995.^[38]

6. Leitfähigkeitskontrolle von n-GaN und Nitridlegierungen

Bei den ohne LT-Pufferschicht erzeugten n-GaN-Proben ließ sich wegen der hohen Restdonorkonzentration von 10^{19} cm^{-3} die Leitfähigkeit nur recht schwer kontrollieren.

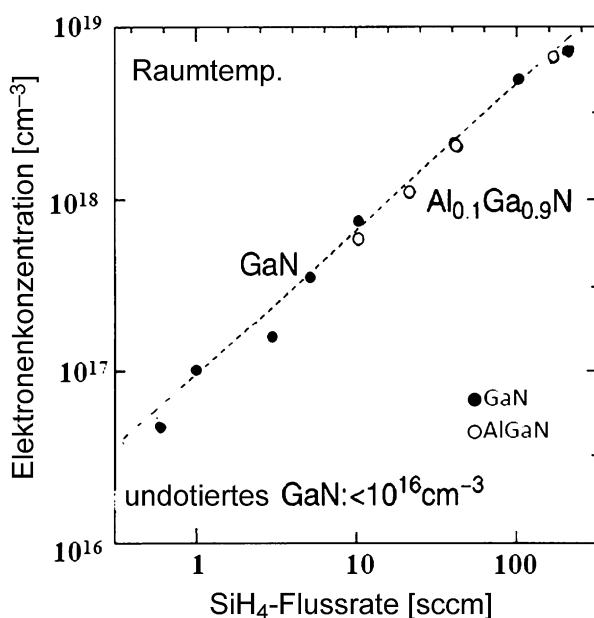


Abbildung 15. Elektronenkonzentrationen in GaN (●) und AlGaN (○) als Funktion der SiH₄-Flussrate.

Andererseits erwies sich mit LT-AlN-Pufferschicht die Leitfähigkeit des n-GaN als extrem niedrig, da die Restdonorkonzentration drastisch abgesenkt wurde. Eine gezielte Kontrolle der n-Leitfähigkeit ist für viele Arten von Nitrid-basierten Bauelementen extrem wichtig. 1990 gelang es uns, durch Si-Dotierung mittels SiH₄ die Leitfähigkeit von n-GaN über einen Bereich von zwei Größenordnungen gezielt einzustellen,^[3] wie in Abbildung 15 gezeigt (1991 folgte AlGaN).^[39] Auch hier gewährleistete eine LT-Pufferschicht eine hohe Kristallqualität.

Diese Methode zur Leitfähigkeitskontrolle wird heute auf der ganzen Welt vielfach verwendet. Die Leitfähigkeitskontrolle von hochwertigem p- und n-GaN und Nitriden erlaubt die Verwendung von Heterostrukturen und Multiquantentöpfen (MQWs) für effizientere p-n-Kontakt-LEDs.

7. Kurze Geschichte der Nitrid-basierten blauen LED

1992 verbesserten wir die externe Quantenausbeute der blauen/UV-LED auf 1.5% (Wirkungsgrad von über 1%) durch Verwendung einer AlGaN/GaN-Doppelheterostruktur (DH).^[40] 1994 kam die erste blaue AlGaN/GaInN:Zn,Si-DH-LED mit einer externen Quantenausbeute von 2.7% auf den Markt.^[41] 1992 entwickelten wir außerdem die ersten UV-LEDs basierend auf einer p-AlGaN/GaN/n-AlGaN-DH mit einer Ausgangsleistung von mehreren mW bei Raumtemperatur.^[42]

Die chronologische Entwicklung der externen Quanteneffizienz, η_{ext} , von Nitrid-basierten blauen LEDs zwischen 1971 und 2000 ist in Abbildung 16 gezeigt.^[43] Man kann sehen, dass η_{ext} relativ konstant bei 0.1% lag, bevor die in diesem Aufsatz beschriebenen Durchbrüche erzielt wurden. Der Aufwärtstrend setzte sehr bald nach der erfolgreichen Her-

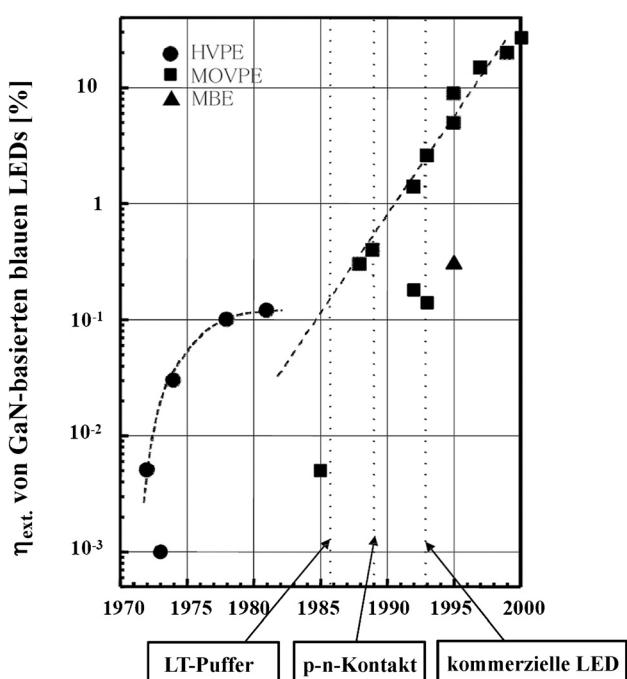


Abbildung 16. Chronologische Entwicklung der externen Quantenausbeute, η_{ext} , von Nitrid-basierten blauen LEDs (1971–2000).

stellung der hochqualitativen Nitridkristalle ein, die in der GaN-LED mit p-n-Kontakt resultierten.^[2] Die Einführung der GaInN-Legierung als aktive Schicht war entscheidend, um die Emissionsausbeute der blauen LED und die Leistung der violetten LD zu steigern. Die erste erfolgreiche Herstellung einer einkristallinen GaInN-Legierung wurde 1989–1991 beschrieben.^[44,45] Obwohl diese Legierung schon bald als aktive Schicht in blauen DH-LEDs eingesetzt wurde, operierten die Bauelemente wegen der geringen Qualität des GaInN über eine Donor-Akzeptor-Emission, nicht über eine Bandkantenemission. Die Erzeugung von hochqualitativen GaInN/GaN-Quantentöpfen (QWs)^[46] und multiplen QWs (MQWs)^[47] mit spezifischer Bandkantenemission, die gegenwärtig als aktive Schicht in blauen LEDs verwendet wird, wurde erstmals 1995 beschrieben. 2002 berichteten M. Yamada et al., dass blaue LEDs mit solchen hochqualitativen GaInN/GaN-MQWs eine η_{ext} von über 36% aufweisen.^[48] LEDs dieser Art wurden als Anregungsquelle für gelbe Leuchtstoffe in weißen LEDs genutzt.^[49,50]

8. Entwicklung von Nitrid-basierten LDs und anderen Bauelementen

1990 gelang es uns auch erstmals, bei Raumtemperatur eine stimulierte Emission im UV-Bereich mit einer um eine Größenordnung niedrigeren Eingangsleistung als bisher erforderlich zu erzielen,^[51] was abermals die hohe Kristallqualität des GaN bestätigte. Abbildung 17^[42,43] zeigt die chronologische Entwicklung der Schwellenleistung, P_{th} , für die stimulierte Emission aus Nitriden. Vor 1986 konnte eine stimulierte Emission nach optischer Anregung nur bei tiefen Temperaturen erreicht werden, und P_{th} war sehr hoch. Wir

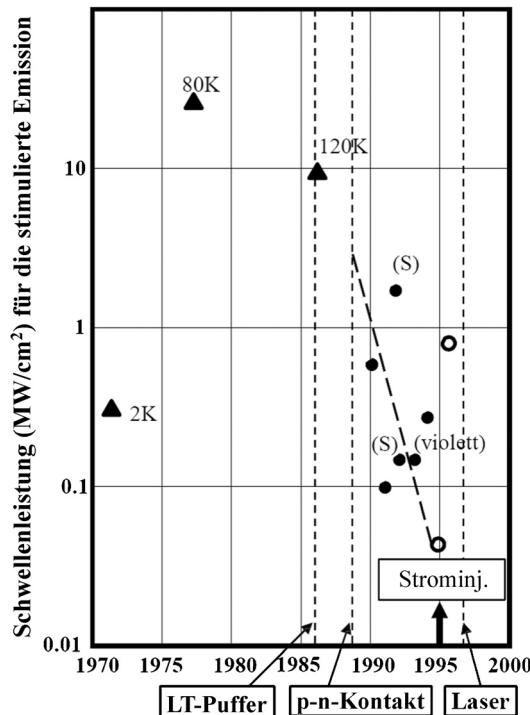


Abbildung 17. Chronologische Entwicklung der Schwellenleistung für die stimulierte Emission aus Nitriden (1971–2000) durch optisches Pumpen (vor 1995) und durch Strominjektion (nach 1995). ▲: stimulierte Emission (tiefe Temperatur); ●: stimulierte Emission (Raumtemperatur); ○: Laserfunktion (Raumtemperatur); (S): Oberflächenmodus.

postulierten, dass P_{th} durch die Verwendung von DHs oder Separate-Confinement-Heterostrukturen (SCHs) deutlich gesenkt werden könnte. Dies ist deshalb möglich, weil der Brechungsindex des Nitridsystems mit steigender Bandlückenergie sinkt.^[52] Ähnlich wie beim Anstieg der Quantenausbeute von blauen LEDs (Abbildung 16), begann auch der P_{th} -Wert infolge der Einführung der hochqualitativen Nitridkristalle exponentiell zu sinken. Durch Optimierung der Heterostruktur erzielten wir zwischen 1990 und 1995 praktisch in jedem Jahr einen neuen Rekord für den niedrigsten P_{th} -Wert.

1995 fanden wir, dass die Bandkantenemission von GaInN/GaN-MQWs mit Quantentopftiefen unter 3 nm (was ungefähr dem Bohrschen Radius für Excitonen oder Elektronen in GaN entspricht) drei Größenordnungen höher liegt als in einem dicken GaInN-QW (Abbildung 18).^[53] 1997 wurde dieses Phänomen quantitativ untersucht und konnte auf die Unterdrückung des quantenbeschränkten Stark-Effekts (QCSE, quantum-confined Stark effect) zurückgeführt werden,^[54,55] der in solchen schmalen Quantentöpfen auftritt. Der QCSE wird durch die Anwesenheit eines großen piezoelektrischen Feldes^[54] im GaInN-Quantentopf verursacht, für das ein Wert von ungefähr 1 MV cm^{-1} bei einem molaren InN-Anteil von 0.1 gefunden wurde. Durch Verwendung dieser dünnen QWs als aktive Schicht gelang es uns, die erste stimulierte Emission bei 388 nm aus einem GaInN/GaN-QW-Bauelement mit Quantentopfbreiten von 2.5 nm unter gepulster Strominjektion bei Raumtemperatur zu demonstrieren (Abbildung 19).^[56]

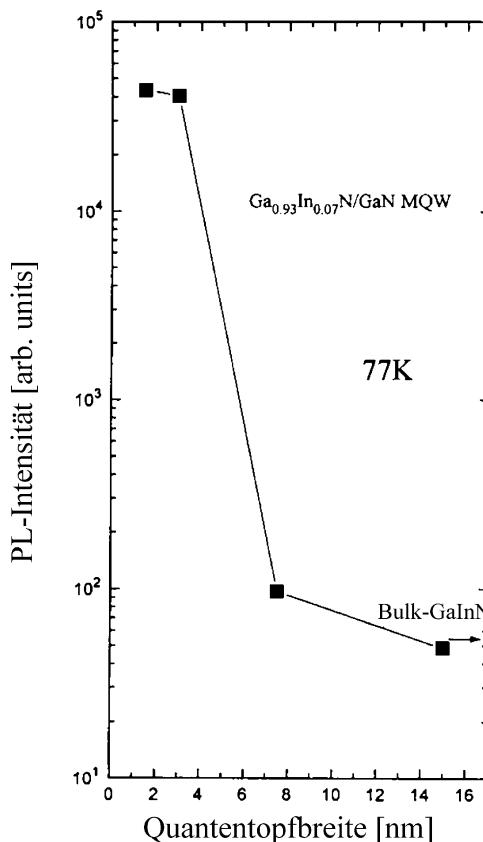


Abbildung 18. PL-Intensitäten (77 K) von GaInN/GaN-QWs als Funktion der GaInN-Quantentopfbreite.

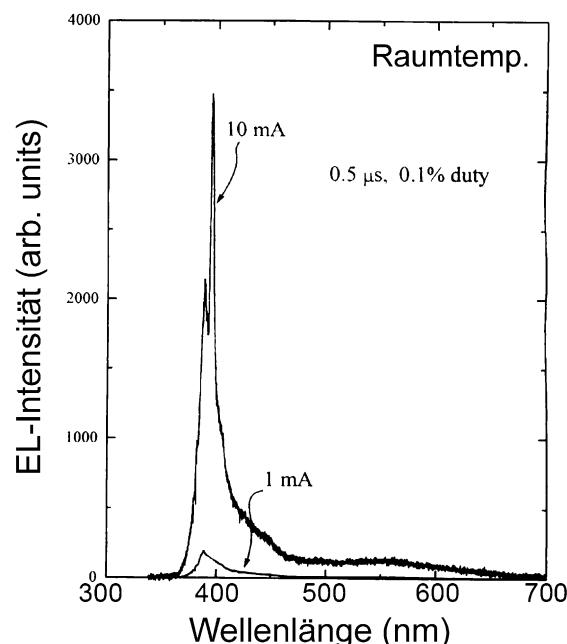


Abbildung 19. Spektrum der stimulierten Emission aus einem GaInN/GaN-QW-Bauelement unter gepulster Strominjektion bei Raumtemperatur.

Kurz darauf berichtete eine Forschungsgruppe der Nichia Corporation über die optische Anregung einer aktiven

Schicht aus dünnen QWs mit einem gepulsten 405-nm-Laser.^[57] 1996 beobachteten wir gepulste Laseroszillationen aus einer Diode mit einem einzigen Quantentopf bei 376 nm,^[58] und 2004 bei 350.9 nm,^[59] was zu diesen Zeitpunkten die kürzesten Wellenlängen waren. Der erste Continuous-Wave-Betrieb bei Raumtemperatur einer blau-violetten 405-nm-LD wurde 1996 vorgestellt.^[60] Solche Bauelemente wurden später als Lichtquelle in digitalen Festplatten eingesetzt. 2000 entwickelten wir einen hochempfindlichen sonnenblinden UV-Sensor mit niedrigem Dunkelstrom^[61] und 2006 einen AlGaN/GaN-Feldeffekttransistor mit hohem On/Off-Verhältnis und niedrigem On-Widerstand.^[62]

Die Größenquantisierungseffekte im Nitridsystem konnten wir 1991 verifizieren,^[63] die piezoelektrischen und quantenbeschränkten Stark-Effekte 1997.^[54] Im Jahr 2000^[64] bestimmten Tetsuya Takeuchi et al. mit theoretischen Methoden die Richtungsabhängigkeit des piezoelektrischen Feldes und bewiesen die Existenz von nichtpolaren/semipolaren Nitridkristallebenen (Abbildung 20). Diese Befunde lösten intensive Bemühungen um die Züchtung solcher Kristalle aus, mit dem Ziel, effizientere Lichtemitter wie hocheffiziente grüne/gelbgrüne LEDs,^[65] blau-violette Hochleistungs-LEDs^[66] und grüne Hochleistungs-LDs^[67] herzustellen.

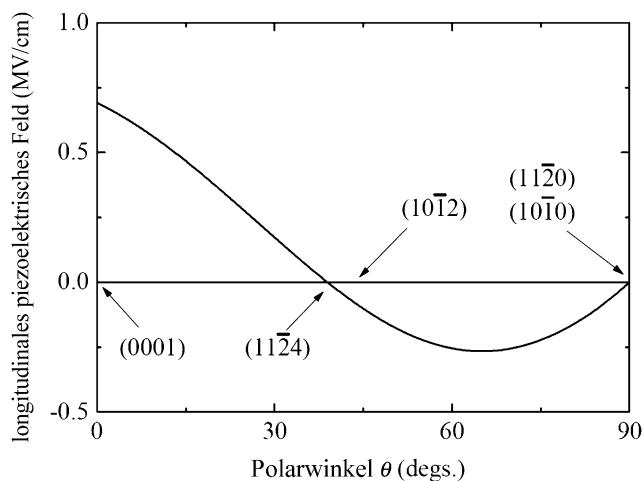


Abbildung 20. Berechnetes longitudinales piezoelektrisches Feld in gespanntem $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{N}$ auf GaN als Funktion des Polarwinkels bezüglich (0001).

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung von hochqualitativen halbleiterfähigen Einkristallen von GaN und verwandten Legierungen, die Realisierung von niederresistivem p-GaN und die Leitfähigkeitskontrolle in n-Nitriden sind Errungenschaften von größter praktischer Bedeutung. Ab den späten 80er Jahren sind zahlreiche Forscher weltweit in dieses Forschungsgebiet eingetreten. Viele Arbeiten zu GaN-basierten LEDs und LDs wurden in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht und auf internationalen Konferenzen präsentiert. Die Nitrid-Forschung wurde zu einem der spannendsten Forschungsthemen in der Welt.

In Abbildung 3 sehen wir die Zahl an Veröffentlichungen pro Jahr laut INSPEC-Suche mit dem Schlüsselwort GaN; bahnbrechende Ereignisse in der Geschichte der Nitrid-Forschung sind markiert. Wie man sehen kann, wurden 1969 nur vier Arbeiten veröffentlicht; 1975 stieg die Zahl dann auf 34 als Folge der Entwicklung der ersten GaN-Einkristalle,^[11] der MIS-LED^[12] und der stimulierten Emission aus GaN bei 2 K^[13] (Phase (A)).

Die Zahl sank anschließend bis zum Jahr 1985 infolge rückläufiger Forschungsaktivitäten zu GaN (Phase (B)). Die Ursache war, dass sich die Herstellung von hochqualitativem GaN und p-leitfähigem Material als äußerst schwierig herausstellte. Nachdem uns die Herstellung von GaN-Einkristallen exzellenter Qualität (1986) sowie die Fertigung einer blauen/UV-GaN-LED mit p-n-Kontakt (1989) gelungen war, begann die Zahl der Veröffentlichungen wieder anzusteigen. 1991 wurden, nach einer kurzen Inkubationsphase, 60 Arbeiten veröffentlicht (Phase (C)). 370 Arbeiten waren es 1995, 1200 Arbeiten 1997 und 2040 Arbeiten im Jahr 2000 (Phase (D)).

Dank der Erfindung der blauen LED stehen uns heute alle drei Primärfarben in Form von Halbleiter-Lichtquellen zur Verfügung. Gekoppelt mit roten LEDs hoher Helligkeit ermöglichen blaue/grüne LEDs die Entwicklung von Vollfarbendisplays, Verkehrslaternen, Signalen und speziellen Lichtenanwendungen auf reiner Festkörperbasis. Weiße LEDs bestehend aus Nitrid-basierten blauen/UV-LEDs und gelbem Leuchtstoff sind zweimal effizienter als Fluoreszenzlampen und werden heute in TV-Geräten, Mobiltelefonen, Computerbildschirmen und allgemeinen Beleuchtungssystemen genutzt. Man kann erwarten, dass weiße und UV-LEDs für biomedizinische Anwendungen nützlich sind, z.B. zur Sterilisation, in der mikroskopischen Diagnostik und für medizinische Behandlungen. Blaue LEDs werden in Kombination mit roten LEDs auch als Lichtquellen in der Landwirtschaft eingesetzt. Durch eine Solarbatterie gespeiste GaN-basierte LED-Lampen können mehrere Stunden betrieben werden und sind insbesondere für den Einsatz in entlegenen Gegenden ohne Stromanschluss interessant.

Langlebige Nitrid-basierte violette LDs werden zum Schreib- und Lesevorgang in optischen Datenspeichern genutzt. Gekoppelt mit roten LDs könnten GaN-basierte blaue und grüne LDs in Miniprojektoren Verwendung finden.

GaN-basierte Halbleiter sind aufgrund ihrer hohen Elektronensättigungsgeschwindigkeiten und hohen Durchbruchspannungen auch vielversprechende Materialien für elektronische Hochgeschwindigkeits- und Hochleistungsanwendungen. Solche Bauelemente sind für die Telekommunikationsindustrie interessant, ebenso auch für energieeffiziente Fahrzeuge wie Züge und Autos oder für Haushaltsgeräte wie Klimaanlagen und Kühlschränke.

Nitrid-basierte Bauelemente sind in harschen Umgebungen robust, erlauben beträchtliche Energieeinsparungen und bieten Ansätze zur Vermeidung von Gefahrstoffen. Die Verwendung von Nitrid-basierten Bauelementen wird auch eine unserer stärksten Waffen im Kampf gegen die globale Erderwärmung sein.

Danksagung

Ich bin vielen meiner Mitarbeiter und Kollegen zu tiefstem Dank verpflichtet: M. Hashimoto, Y. Ohki, Y. Toyoda, M. Ohshima, N. Mazda, H. Kobayashi und M. Matsuki am Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.; ebenso zahlreichen Studenten und Forschungskollegen: N. Sawaki, K. Hiramatsu, Y. Koide, H. Amano, M. Kito und H. Murakami an der Nagoya University, S. Kamiyama, T. Takeuchi und M. Iwaya an der Meijo University und B. Monemar an den Universitäten Linköping und Lund für ihre Beiträge zu diesen Forschungen. Mein besonderer Dank geht an Toyoda Gosei Company Ltd., das Toyota Central Research Laboratory und die Japan Science and Technology Agency für ihre Kooperation bei der Entwicklung und Produktion von GaN-basierten blauen LEDs und verwandten Materialien.

Diese Arbeit wurde durch das (damalige) Ministry of International Trade and Industry, das Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology und die Japan Society for Promotion of Science finanziell unterstützt.

Schließlich danke ich der Nobelstiftung und den Mitgliedern der Royal Swedish Academy of Sciences für ihre Würdigung unserer „Erfahrung von effizienten blauen LEDs, welche zur Entwicklung von hellen und energiesparenden weißen Lichtquellen geführt haben“.

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 7750–7763
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7860–7873

- [1] „Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer“: H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353.
- [2] „P-Type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)“: H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L2112.
- [3] „Fabrication and properties of GaN p-n junction LED“: H. Amano, I. Akasaki, *Ext. Abstr. Mater. Res. Soc.* **1990**, EA-21, 165.
- [4] „InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L74.
- [5] „Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions“: N. Holonyak, Jr., S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82.
- [6] „Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p-n junctions“: R. A. Logan, H. G. White, W. Wiegman, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 139.
- [7] „SiC blue LEDs by liquid-phase epitaxy“: H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki, T. Tanaka, *IEEE Trans. Electron Devices* **1977**, *24*, 958.
- [8] „p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth“: R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, M. A. Haase, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2127.
- [9] „Blue-green laser diodes“: M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1272.
- [10] „Infrared lattice vibration of vapor-grown AlN“: I. Akasaki, M. Hashimoto, *Solid State Commun.* **1967**, *5*, 851–853.
- [11] „The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN“: H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *15*, 327.
- [12] „GaN electroluminescent diodes“: J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser, *RCA Rev.* **1971**, *32*, 383.

- [13] „Stimulated emission and laser action in gallium nitride“: R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, R. B. Zetterstrom, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *19*, 5.
- [14] „Refractive index of GaN“: E. Ejder, *Phys. Status Solidi A* **1971**, *6*, 445.
- [15] „Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra“: B. Monemar, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 676.
- [16] „Self-compensation limited conductivity in binary semiconductors. I. Theory“: G. Mandel, *Phys. Rev.* **1964**, *134*, A1073.
- [17] „Fabrication and properties of a practical blue-emitting GaN m-i-s diode“: Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi, I. Akasaki, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1981**, *63*, 479.
- [18] „Breakthroughs in improving crystal quality of GaN and invention of the p-n junction blue-light-emitting diode“: I. Akasaki, H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2006**, *45*, 9001; Erratum: I. Akasaki, H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 3781.
- [19] „The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: IV. The nitrides of aluminum and gallium“: H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1864.
- [20] I. Akasaki, N. Sawaki, Jpn. Patent 1,708,203 (appl:1985.11.18), U.S. Patent 4,855,249; and later K. Manabe, H. Kato, I. Akasaki, K. Hiramatsu, H. Amano, Jpn. Patent 3,026,087 (appl:1989.3.1), U.S. Patent 5,122,845.
- [21] „Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE“: K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, K. Oki, *J. Cryst. Growth* **1991**, *115*, 628.
- [22] „Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN ($0 < x \leq 0.4$) films grown on sapphire substrate by MOVPE“: I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **1989**, *98*, 209.
- [23] „Effects of the buffer layer in metalorganic vapor phase epitaxy of GaN on sapphire substrate“: H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, N. Sawaki, *Thin Solid Films* **1988**, *163*, 415.
- [24] „Free excitons in GaN“: B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Byyanova, W. Li, H. Amano, I. Akasaki, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1996**, *1*, 2.
- [25] „GaN growth using GaN buffer layer“: S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1705.
- [26] A. A. Chernov, *Modern Crystallography III, Crystal Growth (Springer Series in Solid-State Science, Vol. 6)*, Springer, Berlin, **1984**, S. 64.
- [27] „Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN“: H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, Y. Ishii, *J. Lumin.* **1988**, *40–41*, 121.
- [28] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, London, **1973**.
- [29] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, „Pure-blue electroluminescence from Mg-doped GaN grown by MOVPE“: Electrochem. Soc. 175th Meeting (SOTAPCOCS-X) 673-SOA, **1989**.
- [30] „Growth and luminescence properties of Mg-doped GaN prepared by MOVPE“: H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1639.
- [31] „Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED“: I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, *J. Lumin.* **1991**, *48–49*, 666.
- [32] „Measurement of the relative abundances and recoil-energy spectra of fragment ions produced as the initial consequences of X-ray interaction with CH₃I, HI, and DI“: T. A. Carlson, R. M. White, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4510.
- [33] „Time-dependent study of low energy electron beam irradiation of Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition“: X. Li, J. J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1605.

- [34] „Thermal annealing effects on *p*-type Mg-doped GaN films“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L139.
- [35] „Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation“: J. A. Van Vechten, J. D. Horning, B. Goldenberg, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 3662.
- [36] „Hydrogen in Semiconductors II“: *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 61 (Hrsg.: N. H. Nickel), Academic Press, San Diego, **1999**.
- [37] „Conductivity control of AlGaN. Fabrication of AlGaN/GaN multi-heterostructure and their application to UV/blue light emitting devices“: I. Akasaki, H. Amano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *242*, 383 (Symposium held December 2–6, 1991, Boston).
- [38] „*p*-type conduction in Mg-doped $\text{Ga}_{0.91}\text{In}_{0.09}\text{N}$ grown by metal-organic vapor-phase epitaxy“: S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1112.
- [39] „Growth of Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on (0001) sapphire substrate by metalorganic vapor phase epitaxy“: H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **1991**, *115*, 648.
- [40] „GaN-based UV/blue light emitting devices“: I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, K. Manabe, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1992**, *129*, 851.
- [41] „Candelaclass highbrightness InGaN/AlGaN double heterostructure blue light emitting diodes“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687.
- [42] „Room temperature ultraviolet/blue light emitting devices based on AlGaN/GaN multi-layered structure“: I. Akasaki, H. Amano, *Ext. Abstr. 24th Int. Conf. Solid State Devices Mater.* **1992**, 327.
- [43] „Crystal growth and conductivity control of group III nitride semiconductors and their application to short wavelength light emitters“: I. Akasaki, H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 5393.
- [44] „Properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ films prepared by MOVPE“: T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, O. Otomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1334.
- [45] „Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy“: N. Yoshimoto, T. Matsuka, T. Sasaki, A. Katsumi, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 2251.
- [46] „Superbright green InGaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, L1332.
- [47] „Fabrication and properties of GaN-based quantum well structure for short wavelength light emitter“: H. Amano, I. Akasaki, *Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices Mater.* **1995**, *V-7*, 683.
- [48] „InGaN-based near-ultraviolet and blue-light-emitting diodes with high external quantum efficiency using a patterned sapphire substrate and a mesh electrode“: M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L1431.
- [49] „Development of high-bright and pure-white LED lamp“: K. Bando, K. Sakano, Y. Nobuchi, Y. Shimizu, *J. Light Visual Environ.* **1998**, *22*, 2.
- [50] Y. Shimizu, A. Banno, Jpn. Pat. 2,927,279, **1999** „Light-emitting diode [auf Japanisch]“.
- [51] „Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer“: H. Amano, T. Asahi, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, *29*, L205.
- [52] „MOVPE growth of high quality $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ ($x \geq 0, y \leq 1$) heterostructure for short wavelength light emitter“: I. Akasaki, H. Amano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *339*, 443.
- [53] I. Akasaki, H. Amano, I. Suemune, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1996**, *142*, 7.
- [54] „Quantum-confined stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells“: T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L382.
- [55] „Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect“: T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1691.
- [56] „Stimulated Emission by Current Injection from an AlGaN/GaN/GaInN Quantum Well Device“: I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, L1517.
- [57] „InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L74.
- [58] „Shortest wavelength semiconductor laser diode“: I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano, *Electron. Lett.* **1996**, *32*, 1105.
- [59] „350.9 nm UV laser diode grown on low-dislocation-density AlGaN“: K. Iida, T. Kawashima, A. Miyazaki, H. Kasugai, S. Mishima, A. Honshio, Y. Miyake, M. Iwaya, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L499.
- [60] „Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4056.
- [61] „Solar-blind UV photodetectors based on GaN/AlGaN p-i-n photodiodes“: C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L387.
- [62] „High on/off ratio in enhancement-mode $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ junction heterostructure field-effect transistors with p-type GaN gate contact“: T. Fujii, N. Tsukiyuchi, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L1048.
- [63] „Metalorganic vapor phase epitaxial growth and properties of $\text{GaN}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ layered structures“: K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 1924.
- [64] „Theoretical study of orientation dependence of piezoelectric effects in wurtzite strained GaInN/GaN heterostructures and quantum wells“: T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 413.
- [65] „High-efficiency single-quantum-well green and yellow-green light-emitting diodes on semipolar (2021) GaN substrates“: S. Yamamoto, Y. Zhao, C. C. Pan, R. B. Chung, K. Fujito, J. Sonoda, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2010**, *3*, 122102.
- [66] „High-Power Blue-Violet Semipolar (2021) InGaN/GaN Light-Emitting Diodes with Low Efficiency Droop at 200 A cm⁻²“: Y. Zhao, S. Tanaka, C. C. Pan, K. Fujito, D. Feezell, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **2011**, *4*, 082104.
- [67] „High-power (over 100 mW) green laser diodes on semipolar {2021} GaN substrates operating at wavelengths beyond 530 nm“: S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 082102.

Eingegangen am 23. März 2015

Online veröffentlicht am 26. Mai 2015

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim