

# Die Erfindung effizienter blauer InGaN-Leuchtdioden: eine Hintergrundgeschichte (Nobel-Aufsatz)\*\*

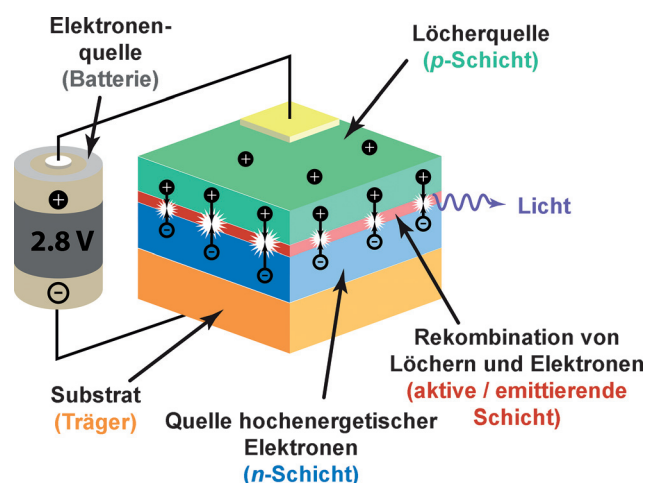
Shuji Nakamura\*

Blaue LEDs · Galliumnitrid · Leuchtdioden ·  
Metallorganische CVD · Two-Flow-MOCVD

## 1. Einleitung: Zur Bedeutung weißer Leuchtdioden

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer effizienten Leuchtdiode mit Doppelheterostruktur (DH-LED). Das optoelektronische Bauelement ist aus Halbleitermaterialien gefertigt. Zwischen einer n- und einer p-Halbleiterschicht befindet sich sandwichartig eine aktive, lichtemittierende Schicht. Während die n-Halbleiterschicht mit hochenergetischen Elektronen besetzt ist, enthält die p-Halbleiterschicht reichlich Leerstellen, in denen die Elektronen einen niedrigeren Energiezustand einnehmen können. Diese als Löcher bezeichneten Leerstellen sind positiv geladen und beweglich. Die Energiedifferenz zwischen den höher- und niederenergetischen Elektronenzuständen ist die Bandlücke des Materials. Die aktive Schicht in DH-LEDs weist eine kleinere Bandlücke auf als die umgebenden n- und p-Schichten.

Schaltet man die DH-LED über eine Batterie (oder eine beliebige direkte Stromquelle) an, werden aus der n- und der p-Schicht Elektronen bzw. Löcher in die aktive Schicht injiziert, wo sie unter Aussendung von Photonen rekombinieren. Dieser Vorgang ist bei DH-LEDs sehr effizient. Wegen der



**Abbildung 1.** Prinzipieller Aufbau einer Leuchtdiode mit doppelter Heterostruktur (DH-LED). In der aktiven Schicht rekombinieren Elektronen und Löcher unter Lichtemission. Die Wellenlänge des ausgesendeten Lichts entspricht der Bandlücke der aktiven Schicht. Energiereiche Elektronen kommen aus dem negativen Pol der Batterie, verlieren ihre Energie an ein Photon in der aktiven Schicht und treten am positiven Pol wieder ein.

kleineren Bandlücke der aktiven Schicht im Vergleich zu den umhüllenden n- und p-Schichten (siehe auch Abbildung 7) akkumulieren Elektronen und Löcher in der aktiven Schicht. Die Bandlücke des Materials in der aktiven Schicht entspricht ungefähr der Energie des emittierten Photons. Durch Modifikation der Bandlücke lassen sich daher Photonen unterschiedlicher Energie erzeugen.

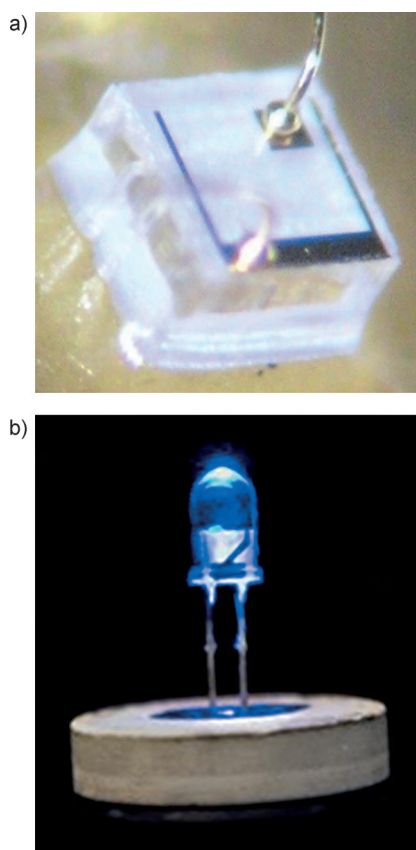
In den 1980er Jahren wiesen alle bekannten Materialien, die die Voraussetzung für die Emission von blauem Licht besaßen, diverse Nachteile auf, die ihre Verwendung in effizienten blauen LEDs verhinderten. Ein potenzieller Kandidat war Galliumnitrid (GaN), aus dem man damals aber noch keine p-Halbleiterschicht oder die aktive Schicht herstellen konnte. Dies gelang erst in einer Studie 1993 von Nakamura et al.<sup>[1]</sup> über die Herstellung der ersten blauen GaN-LED mit hohem Wirkungsgrad. Die Photographien in Abbildung 2 zeigen den Aufbau des Bauelements sowie die komplette LED als kommerzielles Produkt.

Blaue LEDs sind auch die Grundlage für hocheffiziente Weißlichtquellen. Das weiße Licht entsteht durch Verschiebung eines Teils des blauen Lichts der LED ins Gelbe durch einen Leuchtstoff.<sup>[2]</sup> Dem menschlichen Auge erscheint die Kombination von blauem und gelbem Licht als weiß. Eine weiße LED wird hergestellt, indem man eine blaue LED mit einer Leuchtstoff-haltigen Kunststoffhaube überdeckt (Abbildung 3). Weißes Licht höherer Qualität erreicht man auch durch Mischen von blauem Licht mit Licht anderer Farben, einschließlich rotem und grünem Licht.<sup>[3]</sup>

Mit der Verfügbarkeit weißer LEDs konnte sofort eine Vielzahl von Anwendungen verbessert oder gar erst realisiert werden. Die größte Bedeutung der weißen LEDs liegt aber wohl im zuvor unerreichten Wirkungsgrad bei der Beleuchtung. Seit Beginn der Zivilisation konnte der Mensch die Lichtausbeute seiner Lampen um das Vielfache steigern. (Mit Lichtausbeute bezeichnet man den Lichtausgang relativ zur aufgewendeten elektrischen Leistung.) Nach der Öllampe ( $0.1 \text{ lm W}^{-1}$ ) um 15000 v. Chr. erfand man im 19. Jahrhundert die Glühlampe ( $70 \text{ lm W}^{-1}$ ), dann folgte im 20. Jahrhundert die Fluoreszenzlampe ( $70 \text{ lm W}^{-1}$ ), und das 21. Jahrhundert

[\*] Prof. S. Nakamura  
University of California, Santa Barbara, CA (USA)  
E-Mail: shuji@engineering.ucsb.edu

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



**Abbildung 2.** a) Photographie einer blauen GaN-LED mit Goldkontakten (Größe der Diode:  $0.4 \times 0.4$  mm) und b) die gleiche LED als kommerzielles Produkt.<sup>[1]</sup>

brachte die LED hervor ( $300 \text{ lm W}^{-1}$ , siehe auch Abbildung 15).

Dank dieser signifikanten Verbesserungen sind nun erhebliche Energieeinsparungen möglich. Für das Jahr 2030 geht man davon aus, dass bei einer weiten Verbreitung weißer LEDs eine Energiemenge von ungefähr 261 TWh pro Jahr eingespart werden kann.<sup>[4]</sup> Dies entspricht einer Stromein-

sparung von ungefähr 40%, gleichbedeutend mit der Einsparung von 30 1-GW-Kraftwerken und 185 Millionen Tonnen weniger erzeugtem  $\text{CO}_2$ .

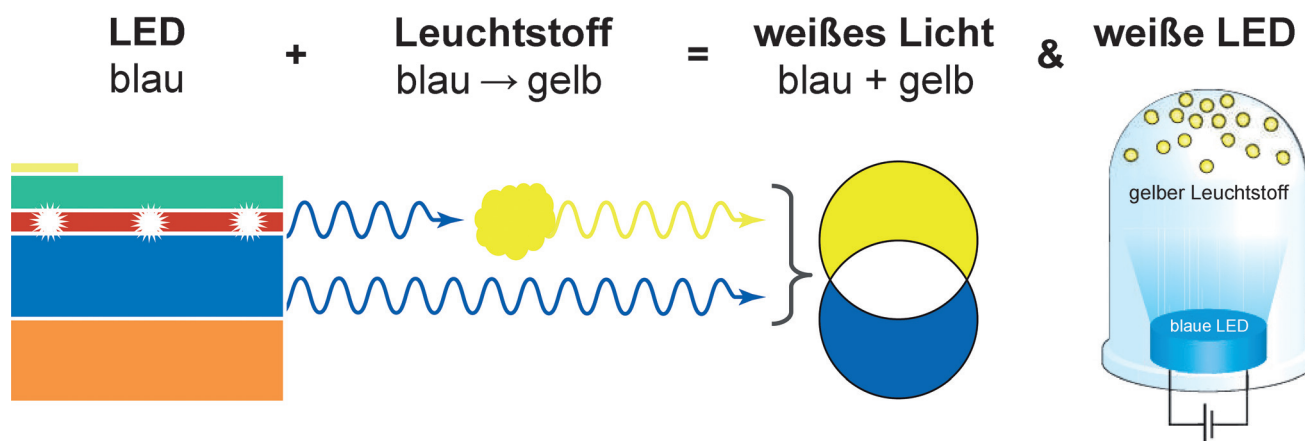
## 2. Material der Wahl: ZnSe oder GaN

In den 1980er Jahren galten zwei Materialien als aussichtsreich für die Herstellung von effizienten blauen LEDs: Zinkselenid (ZnSe) und GaN.<sup>[5]</sup>

ZnSe konnte man auf einem Galliumarsenid (GaAs)-Einkristall züchten. Wegen der nur sehr geringen Gitterfehl-anpassung zwischen ZnSe und GaAs (0.3%) hatte das so hergestellte Material eine hohe Qualität. Für GaN gab es hingegen kein Substrat mit passendem Kristallgitter, sodass die Forscher das Material auf Saphir aufwachsen lassen mussten. Wegen der schlechten Gitterfehl-anpassung ( $\approx 16\%$ ) entstand ein defektreiches Material mit einer hohen Dichte an Gitterversetzungen.

Als ich 1989 in diesem Bereich anfang, konnte man ZnSe auf GaAs mit einer Versetzungsdichte von weniger als  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  aufwachsen lassen. Angesichts dieser guten Kristallqualität war es unter den Wissenschaftlern gängige Meinung, dass langlebige, optisch funktionsfähige LEDs mit hohem Wirkungsgrad generell nur bei einer Versetzungsdichte von unter  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  erhalten werden können.<sup>[5]</sup> Die meisten Forscher arbeiteten daher mit ZnSe. Auf Saphir aufgewachsenes GaN hatte dagegen eine Versetzungsdichte in der Größenordnung von etwa  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Daher überrascht es nicht, dass nur wenige Forscher auf diesem Gebiet tätig waren, darunter Professor Isamu Akasaki und sein ehemaliger Student Hiroshi Amano, mit denen ich den Nobelpreis teile.

Um sich die Popularität von ZnSe gegenüber GaN zu veranschaulichen, reicht ein Blick auf das Besucherinteresse während der damals wichtigsten Konferenz für angewandte Physik in Japan. Zu den ZnSe-Veranstaltungen auf der Konferenz der japanischen Gesellschaft für angewandte Physik (JSAP) im Jahr 1992 kamen 500 Besucher, für die GaN-Veranstaltungen interessierten sich gerade einmal 5,



**Abbildung 3.** Von der blauen zur weißen LED. Ein Teil des blauen Lichts von einer blauen LED wird mithilfe eines Leuchtstoffs in Farben geringerer Energie (z. B. Gelb) umgewandelt. Die Kombination von blauem und gelbem Licht nimmt das menschliche Auge als weiß wahr. Eine weiße LED entsteht durch Überschirmen einer blauen LED mit einer leuchtstoffhaltigen Plastikhaube.

darunter der Vorsitzende Professor Isamu Akasaki, der Vortragende Hiroshi Amano und ich selbst als Zuhörer. ZnSe war damals nicht nur viel populärer als GaN, von letzterem Material wurde sogar aktiv abgeraten und es wurden Slogans verbreitet wie: „GaN hat keine Zukunft“ und „GaN-Leute, geht zu ZnSe!“.

### 3. Entwicklung von GaN

Meine Tätigkeit auf dem Gebiet begann im April 1988, bei meinem Aufenthalt als Gastwissenschaftler an der Universität von Florida. Dort sollte ich lernen, wie man durch MOCVD (metallorganische chemische Gasphasenabscheidung) GaAs-Kristalle auf Silicium-Substraten züchtet, denn mit diesem System hatte ich noch keine Erfahrung. Die Doktoranden, mit denen ich während meines Aufenthaltes zusammenarbeitete, wollten wissen, ob ich promoviert habe, was nicht der Fall war. Ich besaß lediglich einen Master-Abschluss. Als nächstes fragten sie mich, ob ich schon Veröffentlichungen hätte. Wiederum verneinte ich, nicht einen einzigen Artikel hatte ich veröffentlicht. Das hatte zur Folge, dass sie mich fortan als technischen Angestellten ansahen und auch so behandelten. Ein technischer Angestellter in den USA arbeitet dem Forscher lediglich zu, und sein Name erscheint nicht auf Publikationen und Patenten. Diese Situation fand ich nach und nach überaus frustrierend.

Als ich ein Jahr später, im März 1989, zurück nach Japan kam, war daher mein Traum die Erlangung des PhD. Damals konnte man in Japan den PhD erhalten, indem man fünf wissenschaftliche Beiträge publizierte. Man nannte das eine „Paper-Promotion“, denn man musste hierfür nicht an die Universität gehen. Es war also mein Ziel, mindestens fünf Artikel zu veröffentlichen und damit zu promovieren.

Mit dieser Idee im Kopf erkannte ich, dass es im ZnSe-Bereich bereits eine ungeheure Menge an Publikationen gab. Weil ich selbst noch nichts publiziert hatte, fehlte mir für das Schreiben eines Artikels aber das nötige Selbstvertrauen. Auf dem GaN-Gebiet gab es erst sehr wenige Veröffentlichungen, und die meisten stammten von Professor Isamu Akasaki und Hiroshi Amano. Daher war ich zuversichtlich, dass ich hier viele Artikel unterbringen konnte, wenn ich es mir auch nicht zutraute, tatsächlich die blaue LED zu erfinden. Mein einziges Ziel war die Promotion.

Als ich daher im März 1989 nach Japan zurückkehrte, hatte ich die Absicht, mit der MOCVD-Technologie GaN-Kristalle herzustellen. Ich erwarb einen kommerziellen MOCVD-Reaktor für 2 Millionen US-Dollar. Dieser Reaktor war allerdings für GaAs-Kristalle konzipiert. Professor Akasaki und sein Student Amano verfügten für GaN über einen neuartigen MOCVD-Reaktor im Forschungsmaßstab.<sup>[6]</sup> Für das GaN-Wachstum benötigte der Reaktor überaus hohe Trägergasgeschwindigkeiten (um  $4.25 \text{ ms}^{-1}$ ), was die Uniformität, Skalierbarkeit und Reproduzierbarkeit der kristallinen Filme einschränkte. Durch sein Design war er zudem nur für kleinflächiges Wachstum und nicht für die Kommerzialisierung konzipiert. Ich als Firmenangestellter hatte dagegen die Auflage, auf Saphir-Substraten hochwertige GaN-Kristalle mit Flächen von 2 Zoll Durchmesser zu züchten.

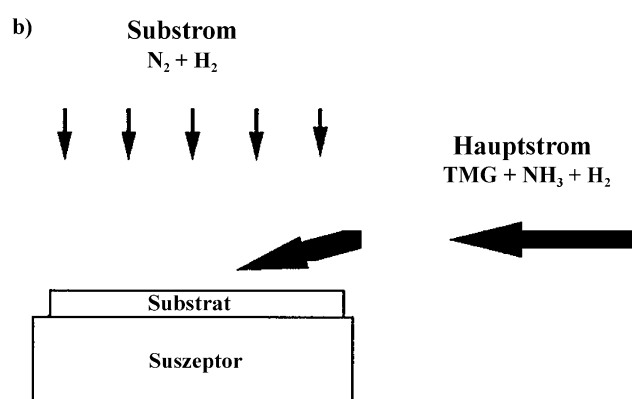
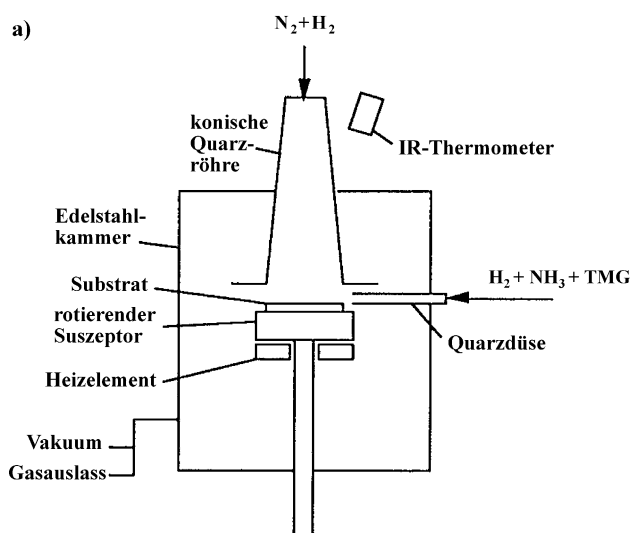
Zudem erwiesen sich die hohen Aluminiumkonzentrationen im MOCVD-Reaktor als abträglich für die Kristallqualität. Obwohl Akasaki und Amano mit einer Pufferschicht aus Aluminiumnitrid (AlN) den großen Durchbruch erzielten und einen GaN-Film mit spiegelartiger Oberflächenmorphologie produzierten,<sup>[6]</sup> führte das Aluminium im MOCVD-Reaktor immer wieder zu schlechter Reproduzierbarkeit beim GaN-Wachstum. Angestrebt war daher, auf hohe Aluminiumkonzentrationen während des Kristallwachstums zu verzichten.

Monatelang unternahm ich an meinem neu erworbenen MOCVD-Reaktor unzählige Wachstumsversuche, die aber alle keinen Erfolg hatten. Entweder wuchsen überhaupt keine GaN-Kristalle, oder der erhaltene Film war schwarz. GaN sollte transparent sein. Ich erkannte, dass dies ein großes Problem war, insbesondere wegen der gewaltigen Investition in das Gerät. Mir wurde klar, dass ich den Reaktor verändern musste.

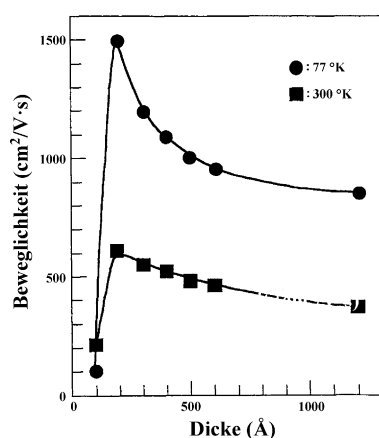
Während der folgenden eineinhalb Jahre arbeitete ich an einer Abwandlung des Reaktordesigns. Morgens kam ich zur Arbeit und änderte etwas am Reaktor. Nachmittags unternahm ich ein paar Wachstumsversuche und analysierte die Ergebnisse. Nach eineinhalb Jahren mit dieser Vorgehensweise stand schließlich ein neues MOCVD-Reaktordesign mit schwächerem Trägergasstrom da, das ich Two-Flow-MOCVD nannte (im Prinzip eine MOCVD mit zwei getrennten Gasströmen, Abbildung 4a). Der neue Substrom war der große Durchbruch (Abbildung 4b). Dieser drückte die Trägergase vorsichtig auf das Substrat herab und wirkte sich dadurch gleichzeitig positiv auf die thermische Grenzschicht aus.

Es war der wichtigste Durchbruch in meinem Leben. Auf ihm gründeten sich sämtliche weiteren Erfolge in der GaN-Forschung. Als eine wichtige, sofort sichtbare Verbesserung war es mit der neuen Vorrichtung möglich, eine GaN-Pufferschicht herzustellen. Diese war, auch wegen der Abwesenheit von Aluminium während des Kristallwachstums, der AlN-Pufferschicht überlegen. Mit der Erfindung der Two-Flow-MOCVD und der GaN-Pufferschicht vermochte ich nun, GaN mit der weltbesten Qualität zu erzeugen. Ein Maß für die Kristallqualität ist die Elektronenbeweglichkeit im Kristall. Weniger Defekte führen zu weniger Beugungseignissen und erhöhen somit die Gesamtbeweglichkeit der Elektronen. Die Beweglichkeiten des direkt auf Saphir gezüchteten GaN (ohne Pufferschicht) von Akasaki und Amano lagen bei rund  $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[6]</sup> mit der Two-Flow-MOCVD-Technik wurden Werte von  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreicht.<sup>[7]</sup> Mit der AlN-Pufferschicht erhöhte sich bei Akasaki und Amano die Beweglichkeit auf bis zu  $450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[8]</sup> Die GaN-Pufferschicht in Kombination mit der Two-Flow-MOCVD ermöglichte Werte bis zu  $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur (Abbildung 5).<sup>[9]</sup> Dies war ein deutlicher Hinweis, dass man mit der Two-Flow-Methode GaN-Materialien von höherer Qualität auf größeren Substratoberflächen aufwachsen lassen konnte – ein Schlüsselschritt auf dem Weg zur Kommerzialisierung von GaN-Funktionseinheiten.

Die nächste bedeutende Entwicklung auf dem Weg zur effizienten blauen LED erfolgte 1992, als ich klären konnte, warum sich p-GaN 20 Jahre lang der Herstellung entzogen



**Abbildung 4.** a) Prinzip der Two-Flow-MOCVD-Technik für die GaN-Züchtung und b) Effekt des Gas-Substrats auf das Trägergas.<sup>[7]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1991, AIP Publishing LLC.)

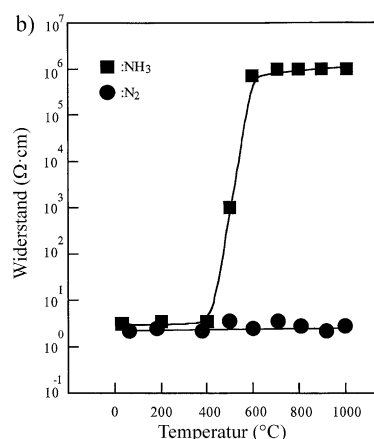
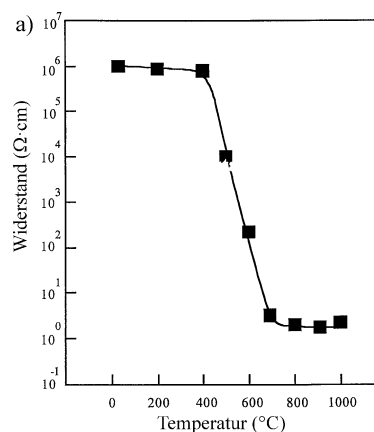


**Abbildung 5.** Hall-Beweglichkeiten bei 77 K (●) und 300 K (■) für einen 4 µm dicken GaN-Film auf Saphir als Funktion der Dicke der GaN-Pufferschicht.<sup>[9]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1991, The Japan Society of Applied Physics.)

hatte. Akasaki und Amano erzielten 1989 einen großen Durchbruch. Sie bestrahlten Magnesium-dotiertes GaN (GaN:Mg) mit niederenergetischen Elektronen („low-energy

electron beam irradiation“, LEEBI) und erhielten Regionen aus p-GaN.<sup>[10]</sup> Noch weitere drei Jahre sollte es aber dauern, bis man die Ursache für diese Umwandlung verstanden hatte. Wie ich 1992 erklären konnte, war das p-GaN durch Wasserstoff passiviert.<sup>[11]</sup> Diese Passivierung von Mg-dotiertem GaN durch Wasserstoff bestätigten Jörg Neugebauer und Chris Van de Walle einige Jahre später auch theoretisch.<sup>[12]</sup>

Die Stickstoffquelle bei der MOCVD-Methode ist Ammoniak (NH<sub>3</sub>). Indem der Ammoniak während des Kristallwachstums dissoziiert, nimmt der GaN-Kristall atomaren Wasserstoff auf. Bei ebenfalls vorhandenem Mg bildet sich ein Magnesium-Wasserstoff-Komplex (Mg-H), der, anders als das reine Mg, keine Elektronen mehr aufnehmen kann, also nicht länger als Akzeptor fungiert.<sup>[11]</sup> Wird die GaN:Mg-Probe jedoch in einer wasserstofffreien Umgebung einer thermischen Behandlung von über etwa 400 °C ausgesetzt, kann der Wasserstoff unter Zerstörung des Mg-H-Komplexes aus dem Kristall entweichen (Abbildung 6).<sup>[13]</sup> Weil dieser thermische Ausheilungsschritt schnell durchgeführt werden kann und auch an mehreren, unterschiedlich großen Substraten parallel möglich ist (anders als bei LEEBI), hat die Industrie die MOCV mittlerweile als Standardverfahren zur



**Abbildung 6.** a) Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands von Mg-dotierten GaN-Filmen als Funktion der Glüh-temperatur unter Stickstoff-Atmosphäre.<sup>[13]</sup> b) Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands von LEEBI-behandelten Mg-dotierten GaN-Filmen als Funktion der Glüh-temperatur unter Stickstoff- (●) oder Ammoniak-atmosphäre (■).<sup>[11]</sup> Die Zeitdauer betrug jeweils 20 min. (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1992, The Japan Society of Applied Physics.)



p-GaN-Aktivierung etabliert. Die lokale p-GaN-Bildung durch LEEBI lässt sich durch die lokale Aufheizung von GaN:Mg durch den Elektronenstrahl erklären. Durch die Einwirkung des Elektronenstrahls diffundiert der Wasserstoff in kleinen, fixierten Bereichen aus dem Kristall heraus, und es bildet sich p-GaN mit Mg als Akzeptor.

Mit dem Wachstum sowohl von n- als auch p-GaN lassen sich p-n-LEDs mit Homoübergang (DH-LEDs, aber noch ohne aktive Schicht) herstellen. Die erste p-n-LED mit Homoübergang stammt von Amano et al. aus dem Jahr 1989. Um p-GaN zu erhalten, verwendeten die Wissenschaftler eine AlN-Pufferschicht sowie ihr neu entwickeltes LEEBI-Verfahren.<sup>[10]</sup> Von ihren so hergestellten LEDs gaben sie zwar die Strom-Spannungs-Kennlinie (*I*-*V*-Kurve) sowie die Elektrolumineszenz (EL) an, nicht aber die Ausgangsleistung oder den Wirkungsgrad. Nakamura et al. beschrieben 1991 eine p-n-GaN-LED mit Homoübergang, die sie nach dem LEEBI-Verfahren und mit Niedertemperatur-GaN-Pufferschicht herstellten.<sup>[14]</sup> Bei 20 mA und einer Durchlassspannung von 4 V zeigte diese LED eine Leistung von 42  $\mu$ W. Der externe Quantenwirkungsgrad (EQE) und die maximale Emissionswellenlänge betrugen 0,18 % bzw. 430 nm.

In der realen Welt müssen die LEDs Leistungen von über 1 mW bringen. Diese Werte können p-n-LEDs mit Homoübergang nicht erreichen, ohne erhebliche Mengen an Wärme zu produzieren. Grund ist unter anderem ihre ineffiziente Struktur. Zudem geben p-n-LEDs mit Homoübergang, die ausschließlich aus GaN mit seiner festen Bandlücke gefertigt sind, nur Licht mit fester Wellenlänge aus. Toyoda Gosey Co., Ltd. gab am 20. Oktober 1993 eine Presserklärung zu GaN-LEDs mit dem Aufbau als Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) heraus, die eine Leistung von 70  $\mu$ W erreichten.<sup>[15]</sup> MIS-LEDs enthalten anstelle einer p-Schicht eine semi-isolierende Schicht und haben ebenfalls eine relativ ineffiziente Struktur. Das p-GaN vollständig wegzulassen, bringt aber auch Vorteile, denn dadurch werden verschiedene Probleme bei der großflächigen LEEBI-Behandlung zur p-Aktivierung vermieden.

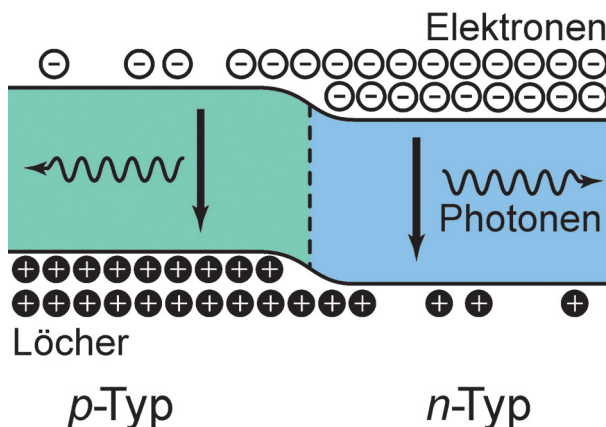
Den höchsten Wirkungsgrad bringt aber wohl die Doppelheterostruktur. Halbleitermaterialien mit Heterostruktur haben eine so hohe Bedeutung erlangt, dass Zhores Ivanovich Alferov und Herbert Kroemer im Jahr 2000 für dieses Konzept mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden. In Abbildung 7 sind für eine p-n-LED mit Homoübergang und eine DH-LED die Energiebanddiagramme dargestellt.

Um zu verstehen, welchen Vorteil die DH-LED gegenüber der p-n-LED mit Homoübergang bietet, muss man die interne Quanteneffizienz (IQE) betrachten [siehe Gl. (1)].

$$IQE = \frac{\text{erzeugtes Licht}}{\text{injizierte Elektronen}} = \frac{R_{\text{strahlend}}}{R_{\text{strahlend}} + R_{\text{strahlungslos}}} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad (1)$$

Die IQE ist ein Maß für den Wirkungsgrad und gibt an, wie viele Elektronen innerhalb der aktiven Region in Photonen umgewandelt werden. Ein hochenergetisches Elektron kann durch drei Mechanismen in einen Zustand niedrigerer Energie überführt werden. Zum einen durch Strahlung ( $R_{\text{strahlend}}$ , Emission eines Photons, erwünscht), zum anderen

## a) LED mit Homoübergang



## b) Doppelheterostruktur-LED

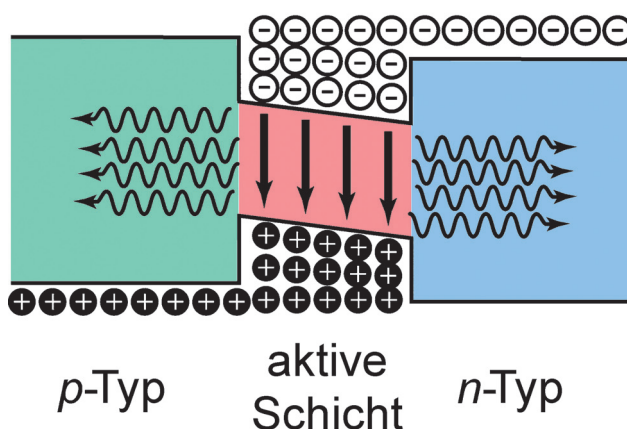


Abbildung 7. Energiebanddiagramm für a) LEDs mit Homoübergang und b) LEDs mit Doppelheterostruktur.

durch strahlungslose Vorgänge ( $R_{\text{strahlungslos}}$ , Emission von Phononen, d. h. Wärme, unerwünscht) in Form des Shockley-Read-Hall (SRH)-Prozesses und der Auger-Rekombination. Alle Prozesse hängen von der minimalen Ladungsträgerkonzentration  $n$  ab (Elektronen in der p-Schicht, Löcher in der n-Schicht). Der SRH-Prozess wächst linear mit  $n$  ( $An$ ), die strahlende Rekombination hat eine quadratische Beziehung ( $Bn^2$ ), und die Auger-Rekombination verläuft kubisch ( $Cn^3$ ) mit  $n$ . Die Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind Konstanten.

Bei geringer Ladungsträgerkonzentration dominiert der SRH-Term ( $An$ ). Weil die strahlungslose Rekombination stark ist, sinkt der Wirkungsgrad. Dies ist der Fall bei p-n-LEDs mit Homoübergang. Infolge des p-n-Aufbaus diffundieren die Elektronen in die p-Schicht der LED, während die Löcher in die n-Schicht diffundieren. Die Diffusionslänge für diese Ladungsträger in GaN beträgt ungefähr 1  $\mu$ m.<sup>[16]</sup> Daher können sich die Ladungsträger über einen großen Bereich ausbreiten, und ihre Konzentration nimmt ab. Dagegen

sammelt die DH-ED die Ladungsträger innerhalb ihrer typischerweise 3–200 nm dicken aktiven Schicht. Bei gleicher Stromdichte werden die Ladungsträger stark angereichert, und die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination ( $Bn^2$ ) steigt mit ebenfalls steigendem Wirkungsgrad der LED.

## 4. Entwicklung von InGaN

### 4.1. InGaN-basierte Funktionseinheiten

Die Herstellung einer aktiven Schicht von hoher Qualität mit den notwendigen Eigenschaften für DH-LEDs war der letzte und wohl wichtigste Schritt auf dem Weg zur kommerzialisierbaren hocheffizienten LED. Als idealer Kandidat für die aktive Schicht wurde Indiumgalliumnitrid (InGaN) identifiziert. Die Zugabe von Indium zu GaN verkleinert die Bandlücke des Materials. Diese DH-Konfiguration ermöglicht sowohl die räumliche Ladungsträgerlokalisierung als auch eine gezielte Einstellung der Lichtfarbe durch Verändern des Indiumgehalts in der InGaN-Legierung.

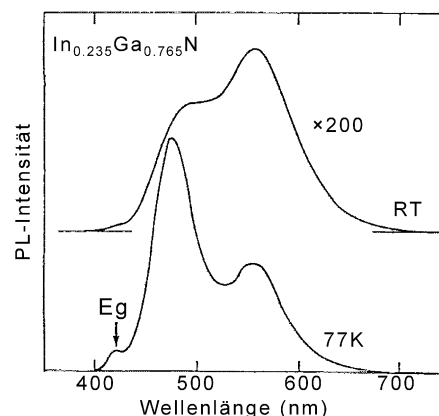
Dennoch war es in den 70er bis 80er Jahren nicht gelungen, eine qualitativ hochwertige InGaN-Schicht zu realisieren. Der Fehlergehalt des Materials machte eine Band-Band-Emission bei Raumtemperatur (RT) unmöglich. Diese ist aber für die aktive Schicht einer DH-LED erforderlich.

Die hohe Zahl an Defekten beruht auf den schwierigen Wachstumsbedingungen von InGaN-Kristallen. Sie wachsen noch schlechter als p- oder n-GaN. Indium hat einen so hohen Dampfdruck, dass es bei den üblichen Kristallwachstumstemperaturen von GaN (bei  $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) von der Oberfläche wegekochen und sich nicht in den Kristall eingliedern würde. Senkt man dagegen die Temperatur, erhält man eine schlechte Kristallqualität mit vielen Defekten und Verunreinigungen. Im mittleren Temperaturbereich benötigt man eine überaus stabile und gleichmäßige Wachstumstemperatur, denn der Einbau des Indiums verläuft äußerst temperaturabhängig. Wenige Grad Unterschied über dem Substrat führen zu merklichen Schwankungen der resultierenden Farbe auf dem Wafer.

Um einen hohen Wirkungsgrad von InGaN in einer DH-LED zu erhalten, müssen die verschiedenen Wachstumsparameter überaus genau eingestellt werden, damit die Grenzschicht von GaN und InGaN atomar glatt ist. Zusätzlich zur glatten Oberflächenmorphologie verlangt das Kristallwachstum im MOCVD-Reaktor auch eine präzise Kontrolle über sämtliche Wachstumsparameter. Die Uniformität der gesamten Oberfläche muss gewährleistet sein, um außergewöhnlich dünne Schichten von hoher Qualität herstellen zu können (eine Schicht in DH-LEDs ist in der Regel zehn bis wenige hundert Atomlagen dick). Um die Situation noch zu erschweren, sorgt Indium für eine beträchtliche Verspannung im GaN-Gitter, denn es ist ungefähr 20 % größer als Gallium. Um Defekte zu vermeiden, muss diese Verspannung präzise kontrollierbar sein.

Das erste Kristallwachstum einer InGaN-Legierung auf Saphir- und Quarzsubstraten dokumentierten 1972 und 1975 Osamura et al. im Elektronenstrahlplasma.<sup>[17,18]</sup> 1989 berichteten dann Nagatomo et al. über das InGaN-Wachstum auf

Saphir durch MOCVD bei  $500^\circ\text{C}$  Wachstumstemperatur.<sup>[19]</sup> Yoshimoto et al. demonstrierten 1991 ein MOCVD-Wachstum von InGaN-Schichten bei einer Wachstumstemperatur von rund  $800^\circ\text{C}$ .<sup>[20]</sup> Trotz dieser Fortschritte blieb die Kristallqualität schlecht. Als Photolumineszenz (PL) bei Raumtemperatur war nur tiefe Emission zu sehen (keine Band-Band-Emission, Abbildung 8), und die volle Halbmaximumsbreite (FWHM) der Rockingkurve (XRC) betrug 30 arcmin.

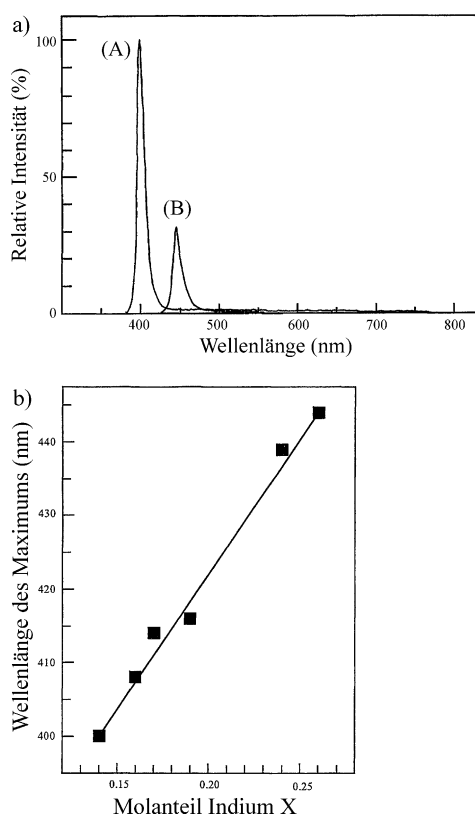


**Abbildung 8.** Photolumineszenzspektren von  $\text{In}_{0.235}\text{Ga}_{0.765}\text{N}$ , erzeugt mittels MOCVD bei  $800^\circ\text{C}$  auf Saphir.<sup>[20]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1991, AIP Publishing LLC.)

Mukai und mir gelang es 1992, mit der Two-Flow-MOCVD eine hochqualitative InGaN-Schicht auf Saphir aufwachsen zu lassen.<sup>[21]</sup> Abhängig vom Indiumgehalt der InGaN-Schichten war eine Raumtemperatur-PL als starke Band-Band-Emission von violett bis blau zu sehen. Es war der erste Bericht einer Band-Band-Emission von GaN-Schichten bei Raumtemperatur. Die FWHM der XRC lag bei nur rund 8 arcmin. Abbildung 9 zeigt die erste Dokumentation einer Band-Band-Emission der InGaN-Schichten bei Raumtemperatur.<sup>[21]</sup> Mit diesem Erfolg war die letzte Hürde auf dem Weg zur effizienten blauen LED genommen und damit der Zugang für die rasante Entwicklung blauer DH-LEDs von großer Helligkeit, starker Leistung und hohem Wirkungsgrad eröffnet.

Auf diesen Erfolg aufbauend machte ich mich sofort daran, die InGaN-Schichten in die DH-LED-Struktur einzubauen. Die erste Demonstration einer blauen DH-LED erfolgte 1993. Sie hatte den Aufbau p-GaN/n-InGaN/n-GaN.<sup>[22]</sup> Als aktive Schicht diente Si-dotiertes InGaN mit einer Dicke von 20 nm. Die InGaN-Schicht zeichnete sich durch starke Kantenemission aus, und bei Anlegen von Vorspannung strahlte die LED blaues Licht der Wellenlänge 440 nm aus. Die Ausgangsleistung und EQE betrugen  $125\ \mu\text{W}$  bzw. 0.22 % bei einem Durchlassstrom von 20 mA.

Nach weiteren Verbesserungen an diesem Bauelement präsentierten wir 1994 die erste kommerzielle blaue LED mit einer Ausgangsleistung von 1.5 mW, einer EQE von 2.7 % und einer Emissionswellenlänge von 450 nm (Abbildung 10).<sup>[23]</sup> Diese LED hatte den Aufbau p-GaN/p-AlGaIn/Zn-dotiertes InGaN/n-GaN. Als aktive Schicht diente wegen

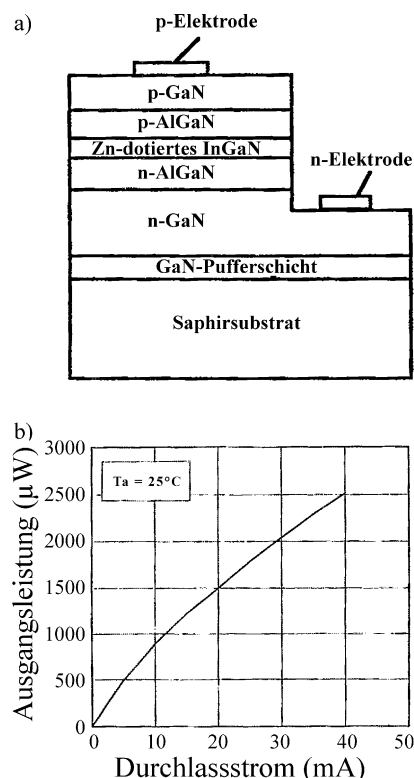


**Abbildung 9.** a) Raumtemperatur-Photolumineszenzspektren von InGaN-Filmen auf GaN-Filmen unter identischen Wachstumsbedingungen, mit Ausnahme der Wachstumstemperatur: Kurve (A): 830 °C, Kurve (B): 780 °C. b) Änderung der maximalen Wellenlänge der Photolumineszenzspektren als Funktion des Indium-Molenbruchs ( $x$ ) in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Filmen. Der Indiumanteil wurde durch Röntgenbeugung bestimmt.<sup>[21]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1992, The Japan Society of Applied Physics.)

der besseren Lichtausbeute Zn-dotiertes InGaN mit einer Dicke von 45 nm. Der Aufbau zeichnete sich zum ersten Mal durch eine Elektronenblockierschicht aus. Das p-AlGaIn verhinderte das Überschießen von Elektronen aus der aktiven Schicht und verstärkte somit die strahlende Rekombination.

Parallel zu meiner Veröffentlichung gab die Nichia Chemical Corporation am 30. November 1993 eine Presseerklärung über die Produktion einer hell leuchtenden blauen DH-LED mit p-Schichten, einer Ausgangsleistung von 1.5 mW und einer Helligkeit von mehr als 1000 mcd (ungefähr der Leuchtstärke einer Kerze)<sup>[24]</sup> heraus – nur einen Monat nach der Presseerklärung von Toyoda Gosei Co. Ltd am 20. Oktober 1993 zur MIS-LED mit 70  $\mu\text{W}$  Ausgangsleistung.<sup>[15]</sup>

Durch weitere Verbesserungen an den Wachstumsbedingungen gelang es mir 1995, sehr helle blaue, grüne und gelbe LEDs mit integrierten InGaIn-Quantentöpfen (quantum wells, QW) herzustellen (Abbildung 11).<sup>[25]</sup> Quantentöpfe sind DH-Strukturen mit einer sehr dünnen aktiven Schicht, so dünn, dass Quanteneffekte auftreten. Die Schichtdicken für Strukturen mit Quantentöpfen liegen bei wenigen Nanometern (d.h. wenige Atomlagen). Demgegenüber stehen ca. 100 nm dicke Schichten bei typischen DH-Strukturen. Wegen



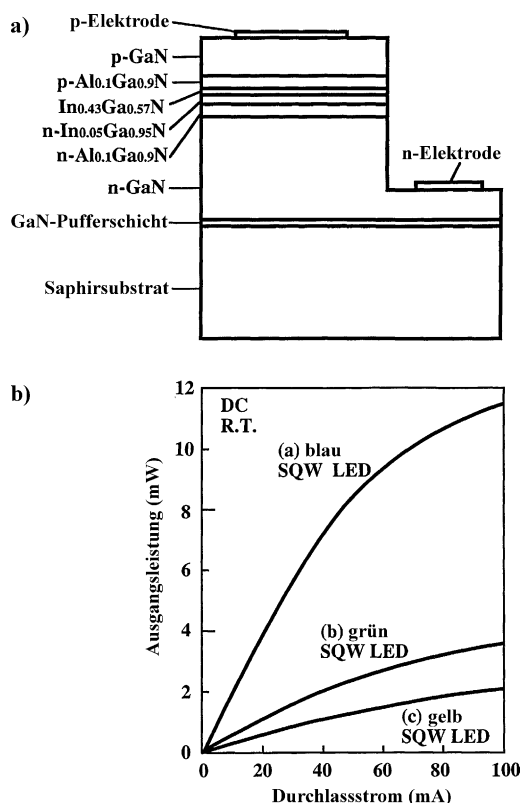
**Abbildung 10.** a) Aufbau einer blauen LED mit InGaIn/AlGaIn-Doppelheterostruktur und b) Ausgangsleistung als Funktion des Durchlassstroms.<sup>[23]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1994, AIP Publishing LLC.)

der höheren Ladungsträgerkonzentration in den dünneren Schichten steigt die IQE. Während ihres MOCVD-Wachstums muss aber noch strenger auf Ebenmäßigkeit und konstante Temperaturen geachtet werden.

Weitere Verbesserungen in den Wachstumsbedingungen für die InGaIn-Schichten brachte dann die Entwicklung von blauen und grünen Hochleistungs-LEDs mit einfachem Quantentopf (SQW). Bei einem Durchlassstrom von 20 mA zeigten blaue SQW-LEDs 5 mW Ausgangsleistung und 9.1 % EQE. Für grüne SQW-LEDs lagen die Werte bei 3 mW bzw. 6.3 %. Der Aufbau einer grünen LED und die Leistung von blauen, grünen und gelben SQW-LEDs sind in Abbildung 11 gezeigt.<sup>[26]</sup> Die heute verfügbaren kommerziellen blauen und grünen LEDs haben im Wesentlichen immer noch die gleiche epitaktische Struktur.

Aufbauend auf dem Erfolg der effizienten blauen Hochleistungs-LEDs kommerzialisierte die Nichia Chemical Corporation dann die ersten weißen LEDs als Kombination einer blauen InGaIn QW-DH-LED<sup>[25,26]</sup> mit gelbem YAG-Leuchtstoff (YAG = Yttrium-Aluminium-Granat).<sup>[27]</sup>

Nachdem die Entwicklung von hocheffizienten blauen LEDs für mich so erfolgreich verlaufen war, wandte ich mich als nächsten Schritt der ersten Laserdiode auf InGaIn-Basis zu. 1996 stellte ich eine solche Laserdiode im gepulsten<sup>[28]</sup> und im kontinuierlichen Betrieb (CW) vor.<sup>[29]</sup> In Abbildung 12 sind die Struktur des Bauelements und die Lichtausgangsleistung als Funktion des Stroms ( $L$ - $I$ -Kurve) der ersten InGaIn-Laserdiode dargestellt. Diese Diode enthält eine

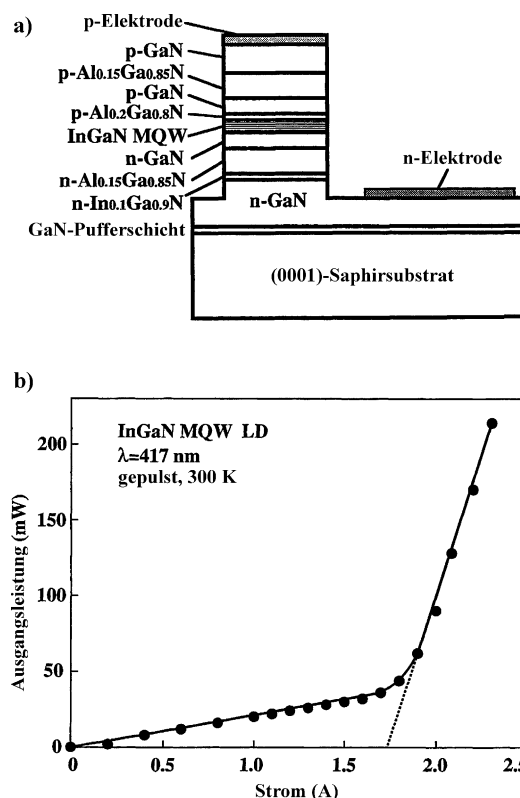


**Abbildung 11.** a) Aufbau einer grünen SQW-LED (= LED mit einfachem Quantentopf). b) Ausgangsleistung von blauen, grünen und gelben SQW-LEDs bei Raumtemperatur als Funktion des Durchlassstroms.<sup>[25, 26]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1995, The Japan Society of Applied Physics.)

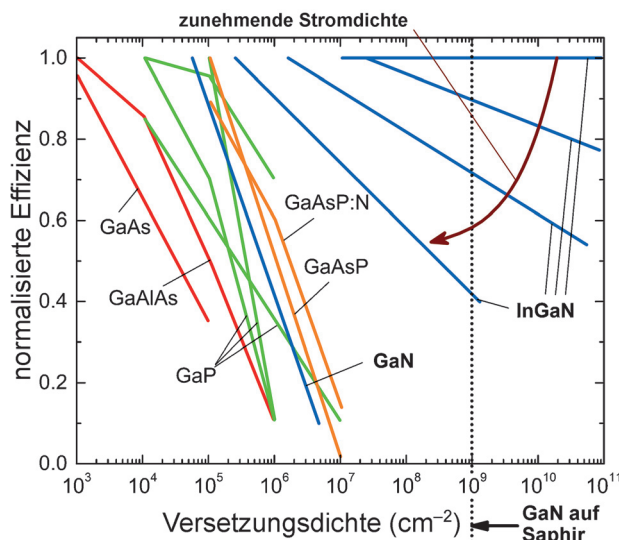
aktive Schicht aus InGaN mit mehrfachen Quantentöpfen (MQW), GaN-Schichten zur Lichtleitung und Überzugsschichten aus AlGaIn.

#### 4.2. Materialeigenschaften von InGaIn

Bis heute hat man noch nicht genau verstanden, warum InGaIn sich so atypisch verhält und trotz der hohen Versetzungsdichte einen derartig hohen Lumineszenzwirkungsgrad aufweist. In den 80er Jahren war man generell der Meinung, dass effiziente, langlebige LEDs eine Versetzungsdichte von höchstens  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  aufweisen dürfen. Trotz aller Fortschritte und Verbesserungen beim MOCVD-Wachstum von GaIn bleibt die Gitterfehlpassung von Saphir und GaIn eine fundamentale Größe. Selbst bei den hohen Wirkungsgraden der 90er Jahre führte diese Gitterfehlpassung zu einer Versetzungsdichte von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  in der GaIn- und InGaIn-Schicht. Diese Diskrepanz zwischen InGaIn-basierten und anderen Halbleitern wird durch die ungefähre Abhängigkeit des LED-Wirkungsgrads von der Versetzungsdichte für verschiedene Halbleitermaterialien illustriert, wie in Abbildung 13 gezeigt. Wie man erkennen kann, weisen die hoch-effizienten Arsenid- und Phosphid-LEDs Versetzungsdichten von weniger als  $10^3$ – $10^5 \text{ cm}^{-2}$  auf. Daraus hat man irrtümlich gefolgert, dass die Versetzungsdichte von LEDs weniger als



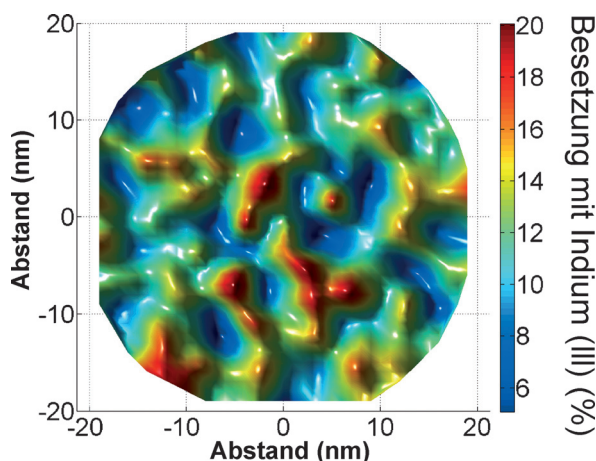
**Abbildung 12.** a) Aufbau einer violetten InGaIn-MQW-Laserdiode mit b) der zugehörigen *I*-*P*-Kennlinie, die das Anschalten des Laserpulses (30  $\mu\text{m}$  Breite, 1500  $\mu\text{m}$  Länge) anzeigt.<sup>[28]</sup> (Abdruck mit Genehmigung. Copyright 1996, The Japan Society of Applied Physics.)



**Abbildung 13.** Abhängigkeit des LED-Wirkungsgrads von der Versetzungsdichte für verschiedene Halbleitermaterialien. (Nach Lit. [30–32].)

$10^3 \text{ cm}^{-2}$  betragen müsse, um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Reine GaIn-LEDs verhalten sich ähnlich wie die weniger effizienten Arsenid- und Phosphid-LEDs, wie Aka-saki und Amano 1989 anhand von relativ schwachen p-n-LEDs mit Homoübergang zeigen konnten. Bei den InGaIn-





**Abbildung 14.** Atomsondentomographie zur Visualisierung der Schwankungen in der lateralen Zusammensetzung eines InGaN-Quantentopfs (3 nm) mit nominalem Indiumgehalt von 14%. Die lokalen Indiumfluktuationen sind klar zu erkennen.<sup>[33]</sup>

Materialien ist dies anders: Trotz der hohen Versetzungsdichte haben sie eine hohe Quanteneffizienz.<sup>[30]</sup>

Eine Erklärung für dieses Phänomen könnten lokale Besonderheiten in der InGaN-Schicht sein, wie Professor Chichibu von der Tohoku University vorschlug.<sup>[31,32]</sup> Sobald Elektronen und Löcher in die aktive Schicht injiziert werden, werden sie von lokalen Zuständen innerhalb dieser Schicht abgefangen und können strahlend rekombinieren, bevor sie von Kristalldefekten (Versetzungen) abgefangen werden, die strahlungslose Rekombinationswege bieten. Die lokalen Zentren kann man sich als Lichtverstärkungszentren vorstellen.

Lokale Zustände können sich durch die natürliche Fluktuation von Indium in den InGaN-Schichten ergeben. Durch Atomsondentomographiemessungen an den InGaN-Schichten wurde die chemische und räumliche Atomverteilung innerhalb der Schicht auf atomarer Ebene visualisiert (Abbildung 14).<sup>[33]</sup> Die natürliche statistische Bino-minalverteilung führt zu Fluktuationen und somit zu Regionen von hohem und niedrigem Indiumgehalt. Die Regionen mit höherem Indiumgehalt haben eine kleinere Bandlücke und könnten somit als lokale Zentren dienen. Weil die Fluktuationen nanoskaliger Natur sind, ist die Anzahl solcher lokalen Zentren ziemlich groß und entspricht der Zahl der vorhandenen Defekte oder übertrifft sie sogar. Dies ist jedoch nur eine mögliche Erklärung für das Auftreten von lokalen Zentren. Nach wie vor kennen wir weder ihren Ur-

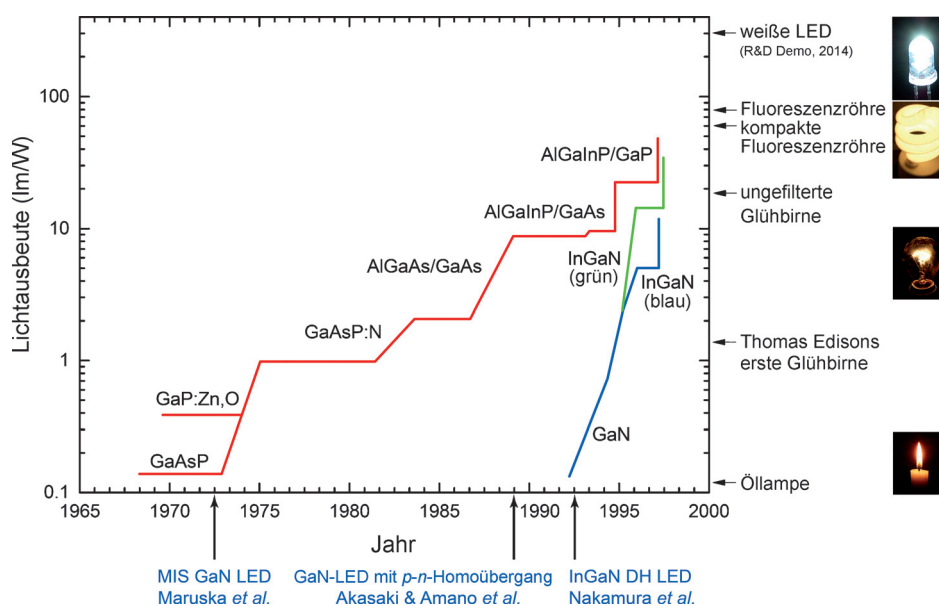
sprung, noch wissen wir, ob sie wirklich der Grund für den hohen Wirkungsgrad von InGaN sind.

## 5. Historische Entwicklung der InGaN-LEDs

### 5.1. Lichtausbeute

Die Abbildung 15 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Lichtausbeute von roten, grünen und blauen LEDs in den Jahrzehnten seit ihrer Entdeckung.<sup>[34]</sup> Dieses Diagramm diente bereits auf zahlreichen Konferenzen zur Veranschaulichung der historischen Entwicklung von roten, grünen und blauen LEDs. Die ersten LEDs für sichtbares Licht bestanden aus GaP und wurden Ende der 1950er bis Anfang der 1960er Jahre entwickelt.<sup>[35–39]</sup> Wie in der Abbildung zu sehen ist, stieg die Lichtausbeute der roten LEDs allmählich an.

Die ersten violett-blauen LEDs, die MIS-LEDs von Maruska et al. von 1973 und die p-n-LEDs mit Homoübergang von Akasaki und Amano aus dem Jahr 1989, sind in diesem Diagramm normalerweise nicht enthalten, möglicherweise wegen ihrer schwachen Lichtausbeute. Hier sind sie aber mit aufgeführt. Erst als ab 1992 InGaN in hoher Qualität verfügbar war und in die DH-LED-Struktur mit einbezogen wurde, kam es zu einer rasanten Entwicklung, die in den ersten effizienten gelben, grünen und blauen LEDs 1992–1995 mündete.<sup>[23–26]</sup> Hätte das InGaN hoher Qualität nicht diese atypischen Eigenschaften, wäre ein solcher Fortschritt nicht möglich gewesen. Ich bin der Meinung, dass es ohne InGaN nicht möglich gewesen wäre, solche effizienten blauen und grünen LEDs herzustellen. 1969 entwickelte die Nichia Chemical Corporation aus der effizienten blauen InGaN-QW-DH-LED in Kombination mit YAG-Leuchtstoff die erste weiße LED.<sup>[27]</sup> Daraufhin setzte eine rasante Ent-



**Abbildung 15.** Historische Entwicklung der Lichtausbeute von roten, grünen und blauen LEDs. (Nach Lit. [34].)

wicklung bis hin zu modernen weißen LEDs ein, die mit einer verblüffenden maximalen Lichtausbeute von  $303 \text{ lm W}^{-1}$  bei Raumtemperatur aufwarten können und im März 2014 durch die Firma Cree Inc. vorgestellt wurden.<sup>[40]</sup>

## 5.2. Wichtige Meilensteine auf dem Weg zur weißen LED

Tabelle 1 bietet einen Überblick über die wichtigsten Entwicklungen auf dem Weg zur ersten kommerziellen hocheffizienten weißen LED, die 1996 von der Nichia Chemical Corporation vorgestellt wurde.<sup>[27]</sup> Maruska et al. dokumentierten 1969 das erste Kristallwachstum von GaN durch hydridische Gasphasenepitaxie (HVPE).<sup>[41]</sup> Dr. Maruska sei an dieser Stelle besonders gedankt dafür, dass er auf diese Weise die Tür zur Erforschung von GaN und dessen Kristallwachstum aufgestoßen hat. Maruska et al. haben nicht nur die ersten GaN-Kristalle gezüchtet, sie präsentierten auch 1973 die erste violette LED auf GaN-Basis mit MIS-Struktur (weil es noch kein p-GaN gab), hergestellt mittels Mg-Dotierung von GaN.<sup>[42]</sup> Mg wirkte als Farbzentrum.

Die nächste große Stufe nahmen 1983 Yoshida et al., die mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie (MBE) GaN-Filme mit einem AlN-Puffer auf Saphir erzeugten.<sup>[43]</sup> Diese Experimente zeigten die Richtung auf, wie man zu GaN-Materialien von verbesserter Qualität gelangen könnte. Das Konzept einer AlN-Pufferschicht wendeten dann Amano et al. 1986 auf das MOCVD-Wachstum von GaN bei niedrigen Temperaturen an.<sup>[6]</sup> Mit seiner spiegelartigen Oberflächenmorphologie und der verminderten Ladungsträger-Restkonzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  im unwillentlich dotierten GaN-Material waren diese Ergebnisse ein bedeutender Meilenstein.

Anschließend gelang es Amano et al. 1989, durch nachgelagerte LEEBI-Behandlung das erste Mg-dotierte p-GaN herzustellen, aber sie konnten den Mechanismus noch nicht erklären.<sup>[10]</sup> Das Material hatte eine Lochkonzentration und

-beweglichkeit von  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Über die Leistung der p-n-GaN-LED mit Homoübergang wurde nichts gesagt.

Der nächste größere Meilenstein in der Entwicklung der blauen LED manifestierte sich, als ich bei der Nichia Chemical Corporation 1991 eine neuartige MOCVD-Technik namens Two-Flow-MOCVD entwickelte.<sup>[7]</sup> Durch Erweiterung des Systems um einen Zweitstrom gelang es mir, die Reproduzierbarkeit und Uniformität des Kristallwachstums auf einer großen Substratfläche beträchtlich zu verbessern.

Nur wenige Zeit später wurde 1991 die GaN-Pufferschicht für auf Saphir gezüchtetes GaN nach dem MBE-<sup>[44]</sup> sowie MOCVD-Verfahren<sup>[9]</sup> eingeführt. Die MBE-Variante wurde durch Lei et al. entwickelt, aber die Kristallqualität war schlecht mit einer rauen Oberfläche.<sup>[44]</sup> Meine eigene Entwicklung für das MOCVD-Wachstum beinhaltete einen Niedrigtemperatur-Wachstumsschritt, der die Bildung von hochqualitativen GaN-Filmen auf Saphir-Substrat ermöglichte.<sup>[9]</sup> Nach weiteren Verbesserungen an den Wachstumsbedingungen der Niedertemperatur-GaN-Pufferschicht wurde 1992 eine Elektronenbeweglichkeit von  $900 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreicht.<sup>[45]</sup>

Sobald die Kristalle hoher Qualität zur Verfügung standen, bestand der nächste große Schritt in der Erzeugung von p-GaN-Filmen durch nachgeschaltete thermische Behandlung unter  $\text{NH}_3$ -freiem Gas, was ich 1992 demonstrieren konnte (siehe Abbildung 6).<sup>[13]</sup> Die Lochkonzentration und -beweglichkeit in diesen Filmen betrugen  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Anhand dieser Ergebnisse konnte ich auch erklären, dass die beobachtete Lochkompensation in GaN:Mg durch Wasserstoffpassivierung verursacht wurde.<sup>[11]</sup> Dieser Mechanismus war seit Anfang der 70er Jahre ungeklärt. Das von mir vorgeschlagene Hydrierungsmodell, demzufolge sich in p-GaN Komplexe aus Akzeptoratom und Wasserstoff (Mg-H) bilden, wurde 1995 von Neugebauer und Van de Walle theoretisch bestätigt.<sup>[12]</sup>

**Tabelle 1:** Wichtige Meilensteine bei der Herstellung von GaN- und InGaN-Schichten auf Saphir, die letztlich zur Entwicklung von weißen LEDs führten.

Material	Jahr	Errungenschaft	Literatur
GaN	1969	Epitaktisch erzeugte GaN-Schichten durch HVPE	[41]
	1973	Erste Mg-dotierte blaue GaN-MIS-LED	[42]
	1983	Hochqualitatives GaN mit AlN-Pufferschicht durch MBE	[43]
	1985	Hochqualitatives GaN mit AlN-Pufferschicht durch MOCVD	[6]
	1989	p-GaN durch LEEBI (geringe Lochkonzentration)	[10]
	1989	Erste p-n-GaN-LED mit Homoübergang	[10]
	1991	Erfindung der Two-Flow-MOCVD	[7]
	1991	GaN-Wachstum mit GaN-Pufferschicht durch MBE	[44]
	1991	Hochqualitatives GaN mit GaN-Pufferschicht durch MOCVD	[9, 45]
	1992	p-GaN durch Tempern (hohe Lochkonzentration)	[13]
	1992	Entdeckung der Wasserstoffpassivierung	[11]
InGaN	1972	Erzeugung von InGaN durch Elektronenstrahlplasma	[17, 18]
	1989	Erzeugung von InGaN durch MOCVD	[19]
	1992	InGaN-Schichten mit Band-Band-Emission bei RT	[21]
	1994	Effiziente blaue InGaN-DH-LED (1 cd)	[22–24]
	1995	Effiziente gelbe, grüne und blaue InGaN-DH-QW-LEDs	[25, 26]
	1996	Erste violette gepulste InGaN-DH-MQW-LDs	[28]
	1996	Erste violette CW-InGaN-DH-MQW-LDs	[29]
	1996	Kommerzialisierung von weißen LEDs auf Basis blauer InGaN-DH-LEDs	[27]

Nachdem also die größten Hürden für GaN überwunden waren, richteten sich die weiteren Entwicklungen auf InGaN, das wohl wichtigste Schichtmaterial für hocheffiziente blaue LEDs. Das Wachstum von InGaN-Kristallen wurden zuerst 1972 von Osamura et al. unter einem Elektronenstrahlplasma dokumentiert.<sup>[17]</sup> Durch MOCVD-Technologie gelang es Nagatomo et al. 1989, InGaN-Kristalle wachsen zu lassen.<sup>[19]</sup> Dieser Schritt läutete die Weiterentwicklung von InGaN unter den gleichen Wachstumstechniken wie für hochqualitatives GaN ein. Erst aber als es Mukai und mir 1992 gelang, eine InGaN-Schicht mit starker Band-Band-Emission bei Raumtemperatur herzustellen, wurde die Produktion von hocheffizienten blauen LEDs eine realistische Option. Dem erfolgreichen Einbau von InGaN-Schichten in DH-LEDs folgte gleich eine Vielzahl weiterer Entwicklungen, darunter insbesondere 1994 die erste hocheffiziente blaue InGaN-DH-LED,<sup>[22,23]</sup> 1995 die erste hocheffiziente grüne InGaN-DH-QW-LED<sup>[26]</sup> und ebenfalls 1995 die ersten blau/grün/gelben InGaN-DH-QW-LEDs.<sup>[25]</sup>

Während unsere Gruppe an der Nichia Chemical Corporation an der Produktion der ersten weißen LED arbeitete, verfolgte ich ebenfalls die Optimierung anderer optoelektronischer Funktionseinheiten auf GaN-Basis. So gelang es mir 1996, die erste violette InGaN-DH-QW-Laserdiode sowohl im Puls-<sup>[28]</sup> als auch CW-Modus herzustellen.<sup>[29]</sup> Wenig später gab die Nichia Chemical Corporation die erste weiße LED heraus, ein Ereignis, das die Welt für immer veränderte.<sup>[27]</sup>

Mehr über die Geschichte der GaN-LEDs kann in Lit. [46] nachgelesen werden.

### 5.3 Beiträge zur effizienten blauen LED

Nur ein kleiner Teil der Arbeiten, die letztlich zur hocheffizienten blauen und weißen LED geführt haben, wurden bei der Bekanntgabe des Nobelpreises aufgeführt. In Abbildung 16 sind die maßgeblichen Erfindungen und Beiträge zur effizienten blauen LED als Grafik dargestellt. Von besonders großer Bedeutung waren die Entwicklung und Klärung des Mechanismus von p-GaN sowie der Einbau von Pufferschichten. Ebenso wichtig, wenn nicht für die hocheffiziente blaue LED noch bedeutsamer, waren die Entwicklung und die Integration von InGaN hoher Qualität. Ein reiner p-n-GaN-LED-Aufbau mit Homoübergang wäre zu ineffizient und hätte niemals zu LEDs mit hohem Wirkungsgrad geführt, insbesondere wenn man die starke Versetzungsdichte beim Wachstum auf Saphir-Substrat bedenkt (siehe auch Abbildung 13).

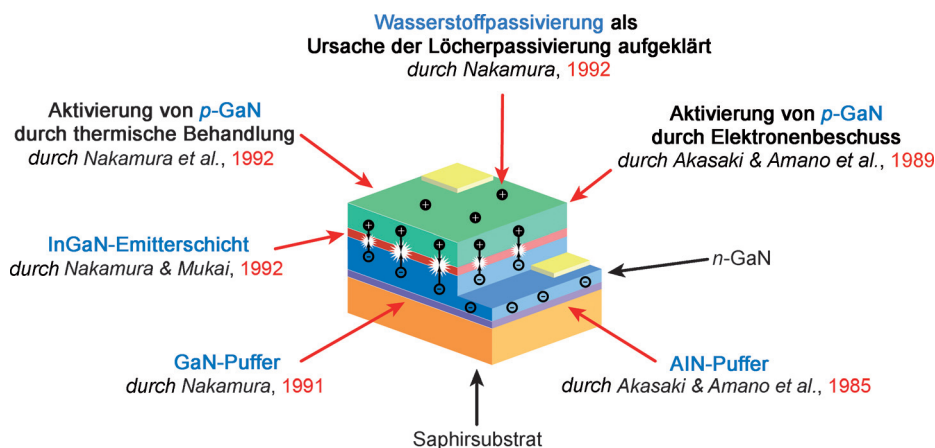


Abbildung 16. Zusammenfassung der Schlüsselbeiträge zur Entwicklung der effizienten blauen LED.

## 6. Blick in die Zukunft

Bei meinen Ausführungen über LEDs möchte ich ein intrinsisches Problem dieser Leuchtkörper nicht unerwähnt lassen, das nicht so leicht zu überwinden ist. Wegen des hohen Wirkungsgrades der LEDs ist es von Interesse, für jede Funktionseinheit den Lichtausgang zu maximieren. Am einfachsten sollte dies durch Erhöhung der durch die LED fließenden Stromdichte gehen. Sofern die LED nicht zu stark aufheizt, erlaubt ein höherer Wirkungsgrad auch höhere Stromdichten. Eine steigende Stromdichte bewirkt jedoch auch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Quantentrog. Die Stromdichte kann ein Niveau erreichen, auf dem mit weiter steigender Stromdichte einen Rückgang des Wirkungsgrads beobachtet wird (Abbildung 17). Dieses „Droop“ genannte Phänomen zwingt zu einem Betrieb bei geringeren Stromdichten (und damit bei reduzierter Leistung) als eigentlich möglich wäre, damit sich die LED nicht zu stark aufheizt. Um die Lichtausbeute dennoch hoch zu halten, verwenden die Hersteller mehrere LEDs parallel. Hierdurch wird die aktive Gesamtfläche vergrößert und somit die Stromdichte in den einzelnen Bauelementen verringert. Der eigentliche Grund für den „Droop“ ist aber, wie erst jüngst herausgefunden wurde, die Auger-Rekombination.<sup>[47,48]</sup> Nach Gleichung (1) war ja ein Beitrag zur IQE einer LED der kubische Term in der Ladungsträgerkonzentration ( $Cn^3$ ), die

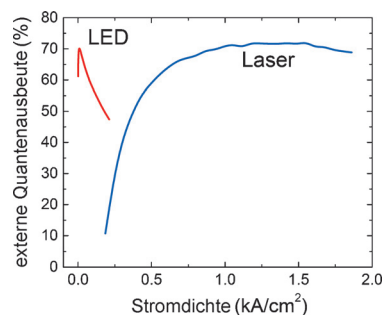


Abbildung 17. Vergleich der externen Quantenausbeute (EQE) einer kommerziellen LED mit der eines Lasers als Funktion der Stromdichte.<sup>[49]</sup>



Auger-Rekombination. Mit immer höheren Ladungsträgerdichten wird dieser Term allmählich dominant und reduziert den Wert für die IQE. Weil die Auger-Rekombination von den intrinsischen Eigenschaften von GaN abhängt, ist dieser Prozess besonders schwierig zu beeinflussen.

Alternativ kann auch, als Gegenstück zur LED, ein blauer Laser in Kombination mit einem Leuchtstoff weißes Licht produzieren. Im Laser übersteigt die Ladungsträgerdichte nie den Wert der Laserschwelle. Wird die Ladungsträgerdichte über die Schwellendichte angehoben, trägt sie unmittelbar zur stimulierten Emission als Laser bei. Dadurch wird die Ladungsträgerdichte an der Schwellendichte fixiert und kann nicht so hoch werden, dass die Auger-Rekombination dominant wird. Blaue Laserdioden weisen somit weder merkliche Auger-Rekombination noch Droop auf.

Die externe Quantenausbeute von kommerziellen blauen Lasern liegt mittlerweile bei Werten, die denen von blauen LEDs nahekommen, und das bei wesentlich höheren Stromdichten. Entsprechend groß ist daher auch ihre Leistung

(Abbildung 17). Daher hat man an der Weiterentwicklung dieser Laser größtes Interesse. Sie sind potenziell für den Betrieb mit hohen Stromdichten geeignet und könnten später als gepulste Weißlichtquellen dienen.

Weißes Laserlicht kann einen höheren Wirkungsgrad bei kleineren Chips und sehr hoher Stromdichte erreichen. Zudem ist weißes Laserlicht intrinsisch direktional; dieses Merkmal haben Autobauer bereits für ihre Luxusfahrzeuge entdeckt. Dort werden bereits Laser-Weißlichtquellen für die Frontscheinwerfer eingesetzt. Sie ermöglichen den Blick weiter nach vorn auf die Straße, ohne den Gegenverkehr zu blenden. Weitere Modifikationen könnten zur nächsten Leuchtmittelgeneration mit weniger Kosten und höherem Wirkungsgrad für weißes Licht führen.

### Anhang: Autobiographie

Ich wurde am 22. Mai 1954 in Oku geboren, einem winzigen Fischerdorf auf Shikoku, der kleinsten der vier japanischen Hauptinseln im Pazifik. Haupterwerbsquelle für die Bewohner von Oku ist die Landwirtschaft. An den Steilhängen der umliegenden Berge bauen sie auf Terrassen Süßkartoffeln an, und auch meine Großeltern mütterlicherseits besaßen einen solchen landwirtschaftlichen Betrieb. Zur nächsten Stadt gelangten die Dorfbewohner mit einer Fähre. Diese Umgebung mochte vielleicht keinen großen Komfort bieten, aber für eine Kindheit war es ein idyllischer Ort.

Mein Vater Tomokichi (Abbildung 18) war Angestellter im Kraftwerk von Shikoku und dort mit der Wartung der Anlagen betraut. Von ihm lernte ich, wie man aus Holz Dinge wie zum Beispiel Katapulte und Bambusschleudern fertigte. Die Freude an diesen Tätigkeiten und mein darin erworbenes handwerkliches Geschick sollte mir noch vielfach zu Gute kommen.

In der Schule war ich nicht sonderlich talentiert. Meine Kindheit war wie die jedes anderen Jungen. Ich stritt ständig mit meinem älteren Bruder und verlor jedes Mal. Physisch mochte ich mich zwar geschlagen geben, mein Geist tat es aber nicht. Immer wieder schalt uns unsere Mutter, dass wir unsere Schularbeiten machen sollten. Meist ignorierten wir aber ihre Ermahnungen.

Während meiner Schulzeit spielte ich mit Leidenschaft Volleyball. Weil es an der Schule keine Halle gab, musste meine Mannschaft draußen im Schlamm trainieren. Trotz großem Kampfegeist war uns nur selten ein Sieg vergönnt. Seit früher Kindheit mit

dem Wettkampf vertraut, hasste ich es zu verlieren. Das Volleyballspiel ließ mir kaum Zeit, für die Aufnahmeprüfungen für die Highschool zu lernen. Auswendiglernen lag mir nicht, aber ich war gut in Mathematik und den Naturwissenschaften. Irgendwie schaffte ich es, an eine akademisch ausgerichtete Schule zu kommen.

Aber auch hier war mir das Volleyballspiel am wichtigsten. Mein Klassenlehrer sagte mir, dass ich für bessere Noten mit dem Volleyball aufhören müsse. Viel wichtiger wäre es jetzt, mich auf die alles entscheidenden Aufnahmeprüfungen für die Universität zu konzentrieren. Aber ich konnte meine Mannschaft nicht im Stich lassen. Somit war ich der einzige Schüler in meinem Kurs, der bis zum Abschluss aktiv Sport betrieb.

Meine Leidenschaft für den Volleyball hatte jedoch ihren Preis. Die Ergebnisse der Aufnahmeprüfungen waren nicht

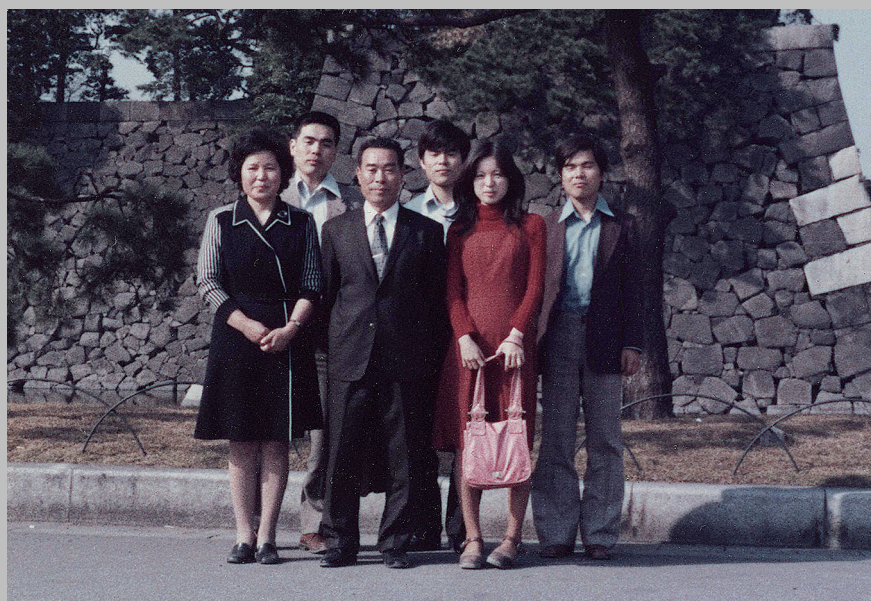


Abbildung 18. Meine Eltern, Geschwister und ich (rechts), 1979.



genügend für einen Platz an einer renommierten Universität. Mein Traum war es, theoretischer Physiker oder Mathematiker zu werden. Mein Lehrer erklärte mir, dass ich mit Physik allein ohnehin keinen Lebensunterhalt bestreiten könne – ich solle lieber technische Kurse belegen, wenn ich später eine Arbeit finden wolle.

Da die Elektrotechnik mir am nächsten an der Physik schien, wählte ich dieses Fach. 1973 begann ich als 19-jähriger mein Studium an der Universität von Tokushima, einer lokalen staatlichen Hochschule. Viele der hier angestellten Professoren waren ehemals Highschool-Lehrer. Die Lehrbücher waren veraltet.

In den ersten zwei Jahren wurden allgemeine Fächer gelehrt, unter anderem Kunst, was ich hasste. Es war mir unbegreiflich, warum ich ein so unwichtiges Fach belegen sollte, und schon bald erschien ich nicht mehr zum Unterricht. Von morgens bis abends las ich Bücher, meistens über Physik. Aber Lesen alleine reichte nicht, um alles zu lernen. In meinem dritten Jahr in Tokushima besuchte ich schließlich eine Vorlesung über Halbleiter. Von der Physik der Festkörper war ich so fasziniert, dass ich beschloss, meine Studien für weitere zwei Jahre fortzusetzen, um bei Professor Osamu Tada den Master-Abschluss zu machen.

Als Thema meiner Masterarbeit wählte ich den Mechanismus der Leitfähigkeit von Bariumtitanoxid. Der Fokus lag eigentlich auf der Theorie, aber Professor Tada war eingefleischter Experimentator. Fand er seine Studenten beim Lesen von wissenschaftlichen Artikeln, so sagte er ihnen, dass Theoriekenntnisse nichts nützten, wenn man nicht in der Lage wäre, ein Bauelement selbst zusammenzusetzen.

Tadas Labor war allgemein als „die Rumpelkammer“ bekannt. Überall standen und lagen kaputte Fernseher und alte Radios herum, die man für Ersatzteile ausschaltete. Um sich daraus etwas für die Versuche zusammenzustellen, mussten die Studenten handwerkliche Fähigkeiten entwickeln: Löten, Glasverarbeitung, Hämmern und Schweißen von Blechen und das Arbeiten an der Drehbank.

In meiner Erinnerung war das Masterstudium wie die Arbeit in einer kleinen Metallfabrik. Dabei war mein eigentliches Ziel die Theorie. Aber die meiste Zeit verging damit, irgendwo Teile für die Versuche einzusammeln. Tatsächlich erwarb ich damit genau die Art von Fähigkeiten, die ich später für die Herstellung einer hell leuchtenden blauen LED brauchen würde. Vor allem diese technische Expertise sollte mich letztlich gegenüber meinen Konkurrenten auszeichnen.

Mit 25 Jahren und einem Masterabschluss in Elektrotechnik ging ich davon aus, dass einer der großen Konsumgüterproduzenten in Japan mich anstellen würde. Aber bei Sony und anderen Unternehmen neigte man nicht dazu, Absolventen von kleinen lokalen Universitäten einzustellen.

In einem Bewerbungsgespräch bei Matsushita beging ich den Fehler, die theoretischen Aspekte meiner Masterarbeit zu erörtern. „Theoretiker brauchen wir nicht“, wurde mir mitgeteilt. Bei Kyocera lief es besser, zumal ich dieses Mal die praktischen Anwendungen meiner Arbeit herausstellte. Das Unternehmen bot mir einen Arbeitsvertrag an. Als aber der Termin für meinen Arbeitsantritt in Kyoto immer näher rückte, kamen mir Zweifel, war ich doch vor meiner Arbeitssuche kaum aus Shikoku herausgekommen.

Andererseits wollte ich wirklich in einem ordentlichen Forschungslabor bei einer größeren Firma arbeiten. Hin- und hergerissen fragte ich Professor Tada um seine Meinung. Tada erklärte mir, dass es in Tokushima keine Berufsaussichten für Elektrotechniker gäbe. Wollte ich weiter auf der Insel bleiben, müsse ich meine Karriere auf dem Gebiet aufgeben. Am Ende entschied ich mich, in Tokushima zu bleiben.

Mein Professor machte mich mit Nobuo Ogawa bekannt, dem Gründer und Leiter eines unbekannten örtlichen Chemieunternehmens namens Nichia. Bei Nichia war man erst zögerlich, mich einzustellen, aber ich weigerte sich, ein Nein als Antwort zu akzeptieren.

Als ich im April 1979 bei Nichia anfang, besaß das Unternehmen weniger als 200 Angestellte (Abbildung 19). Die Firma produzierte Leuchtstoffe für Farbfernseher und Fluoreszenzlampen, was jedoch kein Wachstumsmarkt mehr war. Wollte Nichia wachsen, mussten neue Produkte her.

Ich wurde der aus zwei Personen bestehenden Entwicklungsabteilung des Unternehmens zugeteilt. Mein erster Auftrag war es, hochreines metallisches Gallium weiter aufzureinigen. Das Projekt endete in einer Sackgasse. Dann sollte ich Galliumphosphid für rote und grüne LEDs herstellen. Weil ich über LEDs praktisch nichts wusste, musste ich bei null anfangen.

Ein Budget für die Ausstattung gab es nicht. Ich musste mir die Sachen zusammensuchen, kaputte Teile selbst reparieren. Für meinen Reaktor schnorrte ich Ziegelsteine, Kabel,



Abbildung 19. Mein erster Tag bei Nichia, April 1979.

eine Vakuumpumpe und einen alten elektrischen Ofen. Die Quarzröhren musste ich bestellen. Ich musste mir Schweiß-techniken aneignen, um die beiden Röhrenöffnungen für das Anlegen des Vakuums zu versiegeln.

Galliumphosphid wird durch Erhitzen von Phosphor in einer Röhre hergestellt. Wird die Röhre zu heiß, kann der expandierende Phosphordampf das Quarzglas zum Splittern bringen. Der eindringende Sauerstoff reagiert mit dem Phosphor unter Explosion. Solche Explosionen wurden zu meinem Kennzeichen während meiner Zeit bei Nichia. Mein Labor war voll mit weißem Rauch, brennender Phosphor flog in alle Richtungen, dazu kamen die Quarzsplinter der Röhren. Ich rannte umher und schüttete im verzweiferten Versuch, die Flammen zu löschen, Wasser über den brennenden Phosphor.

Mehrmals im Monat knallte es auf diese Weise, häufig am Feierabend. Meine Kollegen spürten die Schockwelle noch auf ihrem Weg zum Auto. Bei den ersten Malen rasten sie noch zurück in mein Labor, um nach mir zu sehen. Nach fünf oder sechs solcher Explosionen hatten sie sich aber so sehr an die Knallerei gewöhnt, dass sie völlig ungerührt blieben.

Letztendlich gelang es mir, Galliumphosphid in Handelsqualität herzustellen. Mehr noch als die erfolgreiche Produktion freute ich mich aber über die Mitteilung des Unternehmens über einen tatsächlichen Verkauf des Materials. Das gab mir die Bestätigung, dass ich tatsächlich zum Geschäft der Firma etwas hatte beitragen können. Ein Wermutstropfen war jedoch, dass der Markt für Galliumphosphid bereits stark belegt war. Spät dazugestoßen, blieb Nichia nur ein kleines Stück vom Kuchen.

Als nächstes Projekt sollte ich Galliumarsenid herstellen. Auch Galliumarsenid wird für LEDs verwendet, z. B. für die Infrarottechnik von Fernbedienungen. Darüber hinaus gab es noch weitere Anwendungen, etwa in Halbleiterlasern für die optische Glasfaserkommunikation. Der Markt sollte also potenziell viel größer sein.

Erfreulicherweise brennen Arsenverbindungen im Gegensatz zu Phosphorverbindungen nicht. Aber sie sind giftig. Bei jeder Explosion im Ofen wurde giftiges Arsenoxid in die Luft freigesetzt. Ich ließ mir eine Art „Raumanzug“ anfertigen und musste durch ein spezielles Atemgerät atmen. Wie durch ein Wunder erlitt ich durch meine Arbeit in dieser toxischen Umgebung keine gesundheitlichen Schäden.

Bis 1985 war ich soweit, festes Galliumarsenid herzustellen. Als das Produkt jedoch verkauft werden sollte, reagierte der Markt wie schon zuvor. Es gab bereits eine Fülle von Lieferanten und Produzenten, warum sollte jemand von einem nicht geprüften Späteinsteiger wie Nichia kaufen? Das Unternehmen fasste die Idee, nicht nur das Material für LEDs zu produzieren, sondern gleich das ganze Bauelement. Für den Bau einer einfachen LED musste man in der Technik der Flüssigphasenepitaxie versiert sein.

Ich führte unzählige Versuche durch. Ich fand, dass schon kleinste Abweichungen in der Schichtdicke einen großen Unterschied in der Helligkeit ausmachen konnten. Wie üblich drängte mich die Firma, rasch ein verkaufsfertiges Produkt herzustellen – und wie üblich gab es kein Budget für die Ausstattung. Schließlich gelang es mir, einige LED-Prototypen herzustellen. Ein Kunde sollte die Proben beurteilen. Weil ich keine eigenen Geräte für die Messungen besaß, war

ich von solchen externen Tests abhängig. Bis ich die Daten für Verbesserungen zurückbekam, vergingen Monate.

Ich begriff, dass das Unternehmen, wollte es ins LED-Geschäft einsteigen, die Produkttests selbst durchführen musste. Dies brachte ich meinem Vorgesetzten vor, erhielt aber zur Antwort, dass es kein Budget gäbe, also nicht möglich sei. Früher hätte ich diese Antwort akzeptiert und aufgegeben. Mittlerweile hatte ich aber verstanden, dass die Entscheidungsbefugnis bei Nichia alleine in den Händen von Nobuo Ogawa lag. Ich ging direkt zu Ogawa und fragte ihn nach der benötigten Ausstattung. Zu meiner Überraschung stimmte der alte Mann sofort zu.

Inzwischen hatte ich unter den Angestellten viele Freundschaften geschlossen. Oft bat man mich nach der Arbeit zum Softballspiel mitzukommen, um die Mannschaft aufzufüllen, und danach ging es oft in eine Bar. Hier beschwören mich die Kollegen, ich solle Produkte entwickeln, die das Unternehmen voranbrächten. Das frustrierte mich, denn ich hatte ja immer noch nichts hergestellt, das zur Bilanz der Firma merklich etwas beigetragen hätte. Besonders die älteren Angestellte waren kritisch. Sie fragten mich, was ich in den letzten fünf Jahren getan hätte. Ihrer Meinung nach verschwendete ich das Geld der Firma.

Die einzige Möglichkeit, als Forscher direkt etwas zur Bilanz einer Firma beizutragen, ist durch Patente. Aus Angst, Betriebsgeheimnisse zu verlieren, gestattete Nichia jedoch keine Patentanmeldungen. Daher belief sich meine sichtbare Verkaufsbilanz auf null. In zehn Jahren hatte ich kein einziges wissenschaftliches Paper veröffentlicht, weil Nichia die Politik verfolgte, technisches Know-How für sich zu behalten. Vom rein geschäftlichen Standpunkt hatte ich also noch gar nichts erreicht.

Aus reiner Verzweiflung wandte ich mich daher mit einem kühnen Vorhaben an Ogawa: Ich wollte die erste hell leuchtende blaue LED entwickeln. Dafür brauchte ich fünfhundert Millionen Yen (damals etwa 4 Millionen US-Dollar), was zwei Prozent des Jahresumsatzes der Firma entsprach – ein unglaublich hoher Betrag. Nichtsdestotrotz segnete Ogawa die Gelder ab.

Zwei Drittel des Geldes war für die Ausstattung veranschlagt, inklusive Räumlichkeiten für Labor und Reinraum. Vom restlichen Geld floss der größte Teil in die Technologie der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD), mit der die nötigen Kristalle für hell leuchtende blaue LEDs gezüchtet werden sollten.

Noch aus meinen Tagen an der Universität Tokushima kannte ich einen Experten in der MOCVD-Technik, Shiro Sakai. Sakai war inzwischen Professor in Tokushima und verbrachte gerade ein Sabbatical an der Universität von Florida. Ich lud ihn zu Nichia ein und erläuterte ihm die Bedeutung der MOCVD-Technik. Blaue LEDs erwähnte ich jedoch nicht. Sakai empfahl der Firma, mich für ein Jahr nach Florida zu schicken, um die Technik zu lernen.

Also flog ich im März 1988 nach Gainesville. Für den Jungen vom Land war es der erste Flug. Wie viele Erstflieger hatte ich fürchterliche Angst, das Flugzeug würde vom Himmel fallen. Es war auch überhaupt meine erste Auslandsreise. Ich hatte größte Befürchtungen, dass ich mit

meinem rudimentären Englisch nicht mit den Amerikanern kommunizieren könnte.

Mit meinen 34 Jahren war ich für einen Studenten auch nicht mehr der Jüngste. Meine Kommilitonen im Labor an der Universität von Florida waren Mitte zwanzig und alle Doktoranden. Meine Stellung im Team war nicht leicht einzuordnen. Da ich nicht mehr auf einen Abschluss hinarbeitete, war ich offensichtlich kein Student. Ich besaß auch keinen Dokortitel, also war ich auch kein Postdoktorand. Als Kompromiss wurde als ich „wissenschaftlicher Gastmitarbeiter“ bezeichnet.

Die Studenten behandelten mich anfangs ebenbürtig oder sogar, weil ich älter war, als Ranghöheren. Als sie aber herausfanden, dass ich nur einen Masterabschluss besaß und, viel schlimmer, noch kein einziges Paper veröffentlicht hatte, änderte sich ihre Haltung. Von nun an blickten sie auf mich herab und behandelten mich als etwas besseren Techniker. Dies ärgerte mich, vor allem weil die Doktoranden aus meiner Sicht Neulinge waren, während ich bereits auf viele Jahre praktische Erfahrung zurückblickte. Ratlos standen sie vor den einfachsten Versuchen. Ging etwas schief, liefen sie zu mir und baten um Hilfe. Ihre herablassende Haltung spornte mich aber umso mehr an.

Als ich in Gainesville ankam, war das MOCVD-System, an dem ich arbeiten sollte, noch nicht gebaut. Zehn Monate meines wertvollen Jahres in den USA verwendete ich darauf, genau wie zuvor bei Nichia, Schläuche zu verbinden, Quarzarmaturen zu schweißen und generell die Ärmel hochzukrempeln. Aber auch hier sollte sich die kurzfristige Unbequemlichkeit in eine unbezahlbare Erfahrung für meine große Aufgabe, die Entwicklung der ersten hell leuchtenden blauen LED, ummünzen. Mit der MOCVD-Anlage wurde ich bis ins letzte Detail vertraut. Nachdem ich das System zusammengebaut hatte, konnte ich nur noch ein paar Läufe zur Herstellung eines Bauelements durchführen. Dann stand wieder die Heimreise an.

Im März 1989 kehrte ich nach Japan zurück. Noch in den USA hatte ich meine eigene MOCVD-Ausrüstung bestellt, meine Absichten aber vor dem Lieferanten geheimgehalten. Der Reaktor stand also da. Die Frage war nun, welches Material in ihm hergestellt werden sollte. Drei Kandidaten standen zur Auswahl. Eines davon, Siliciumcarbid, hatte ich bereits aussortiert, obwohl es einen kleinen Markt dafür gab. SiC besitzt jedoch eine indirekte Bandlücke, und es war klar, dass es niemals blaues Licht mit großer Helligkeit emittieren würde.

Die beiden anderen Materialien waren Zinkselenid und Galliumnitrid, beide mit den gleichen Nachteilen. Einer war, dass man für eine funktionierende LED sowohl negativ als auch positiv geladene Halbleiterschichten benötigt. Weder p-ZnSe- noch p-GaN-Schichten konnte man damals züchten. Als ich begann, mich mit diesen Materialien zu beschäftigen, konnte ich noch nicht wissen, dass sich bald darauf genau dies ändern würde: 1989 wurde p-GaN hergestellt, im folgenden Jahr auch p-ZnSe.

Das zweite Problem von ZnSe und GaN war das Fehlen eines geeigneten Substrats, auf dem man eine LED aufwachsen lassen konnte. Schichten aus kristallinem Galliumarsenid für LEDs konnten auf GaAs-Wafern wachsen. Aber

niemand vermochte bislang, ZnSe oder GaN als kristalline Körper wachsen zu lassen. Also musste man Wafer aus „Fremdmaterialien“ als Substrat verwenden, was bedeutet, dass die Kristallgitter des Substrats und der lichtemittierende Schicht nicht zueinander passen. Das Ergebnis sind unerwünschte Defekte, die Energie in Wärme anstelle von Licht umwandeln.

Bei dem weichen ZnSe schien dieses Problem weniger stark ausgeprägt. Man konnte ZnSe auf GaAs bei nur 0.3 % Gitterfehlanpassung züchten, was nicht weit entfernt vom Idealwert von 0.01 % liegt. Diese Fehlanpassung überträgt sich in eine Defektdichte von etwa 1000 pro  $\text{cm}^2$ . Für das steinharte GaN galt Saphir als bestes Substrat. Aber selbst Saphir produzierte eine gewaltige Fehlanpassung von 16 %, entsprechend einer Defektdichte von zehn Milliarden pro  $\text{cm}^2$ . Man konnte plausibel hoffen, die Defektdichte in ZnSe-Kristallen um eine Größenordnung zu senken. Aber zehn Milliarden Defekte? Es schien unwahrscheinlich, dass man in einem Forscherleben diesen Wert signifikant reduzieren konnte.

GaN war in den Laboratorien von RCA, Bell Labs und Matsushita bereits detailliert erforscht worden. Praktisch überall war man der Auffassung, dass GaN eine Sackgasse darstelle, und es gab nur wenige Forschungsgruppen, die auf dem GaN-Gebiet noch aktiv waren. Die Zukunft gehörte ZnSe, so der überwältigende Konsens. Allerdings fielen Bauelemente auf ZnSe-Basis gerne auseinander, wenn Strom angelegt wurde. ZnSe war ganz einfach nicht fest genug, um die Spannungen bei der Photonenerzeugung auszuhalten. Niemand konnte 1989 voraussehen, dass sich GaN als Lichtemitter anders verhalten würde als die anderen Materialien. Jeder andere Halbleiter mit einer solchen Defektdichte würde einfach nicht funktionieren. Kaum einer hatte damit gerechnet, dass sich die Defekte beim GaN nicht weiter auswirken würden.

Mit der Überzeugung, an einer schicksalhaften Weggabelung zu stehen, suchte ich mir GaN aus. Der Grund, dieses scheinbar tollkühne Wagnis einzugehen, war nicht so sehr, dass ich davon überzeugt war etwas zu tun, das noch niemand vor mir getan hatte. Vielmehr wollte ich nicht noch einmal die bittere Erfahrung machen, Produkte zu entwickeln, nur um dann zuzusehen, wie die Firma sie nicht verkaufen kann. Mit ZnSe hätte sich die Geschichte wohl nur wiederholt, da andere große Firmen hier Jahre Vorsprung hatten. Beim GaN hätte es dagegen – im unwahrscheinlichen Fall eines Erfolges – keine Konkurrenz gegeben, weil keine andere Firma an GaN arbeitete.

Eine andere Motivation, die aus den unerfreulichen Erfahrungen in Florida folgte, war, dass ich den PhD machen wollte. In Japan konnte man den PhD erlangen, indem man fünf wissenschaftliche Artikel veröffentlichte. Über ZnSe zu veröffentlichen, wäre schwierig geworden, weil es zu diesem Material schon Arbeiten zuhauf gab. Einfacher sah es mit GaN aus, über das sehr wenig bekannt und veröffentlicht war.

Ich konnte diese scheinbar vermessene Entscheidung ohne Rücksprache mit der Firmenleitung treffen, weil sich dort niemand mit Halbleitern auskannte. Alles worüber sie Bescheid wussten, war das letztliche Ziel meiner Forschungen, nämlich die Entwicklung einer hell leuchtenden blauen



LED. Mit welchen Methoden und welchem Material ich dorthin zu gelangen dachte, war meine eigene Entscheidung. In einem der großen Unternehmen hätte man das Vorhaben, an einem offenkundig ungeeigneten Material zu arbeiten, sicher zur Strecke gebracht. Aber wie ich später sagte: „Durchbrüche werden aus ungewöhnlichen Umständen geboren.“

Das Abenteuer begann. Es gab keinen Kollegen, mit dem ich meine Arbeit diskutieren konnte. Ich nahm keinen Urlaub, außer am Neujahrstag. Meine einsamen Tage liefen fast immer gleich ab. Ich begann um 7 Uhr morgens und ging um 7 Uhr abends. Ich ging nach Hause, aß mit seiner Familie zu Abend und ging zu Bett. Und in der ganzen Zeit grübelte ich über meine Arbeit nach.

Der Schlüssel zum Erfolg war die Modifizierung des MOCVD-Systems. Ich zerlegte den Reaktor und baute ihn nach meinen Vorstellungen wieder zusammen. Durch Biegen der Zuleitungen änderte ich die Höhe und den Winkel, in dem die Leitungen an den Reaktor angeschlossen waren. Ich schweißte die Quarzrohre neu, schnitt hochreinen Kohlenstoff und wechselte die Kabel aus. Selbst die Form der Gasdüsen veränderte ich.

Mein Motto lautete: „Vormittags neuer Aufbau, nachmittags Experimente.“ Der Grund, warum ich auf Hochtouren arbeitete, war nicht, dass ich befürchten musste andere kämen mir zuvor. Ich war einfach ungeduldig und wollte immer gleich die Ergebnisse meiner Experimente sehen.

Um hochreine GaN-Filme zu erzeugen, musste ein wesentliches Problem gelöst werden. Nitride reagieren sehr empfindlich auf parasitäre Reaktionen. Durch spontane Reaktion der Gase untereinander bilden sich Addukte, in diesem Fall ein weißes, von den Forschern „Schnee“ genanntes Pulver. Auf den Wafer fallende „Schneeflocken“ ruinieren sofort den Film. Sehr viel Erfindungsreichtum fließt daher in das Reaktorlayout, um die Gase getrennt voneinander einzuleiten. Während sie auf den Wafer herabfließen, dürfen sie nicht in Kontakt miteinander kommen. Ich nannte meine erdachte Methode „Two-Flow“-MOCVD.

Immer noch folgte aber Fehlschlag auf Fehlschlag. Nichia verlangte zu wissen, wann ich endlich ein Produkt entwickeln könne. Als jedoch die Zeit verging und keine Ergebnisse in Sicht kamen, hörte mein Chef auf, mich zu bedrängen. Selbst meine Freunde unter den Angestellten ließen mich allein. Dann, an einem Tag im Winter, verzogen sich die Wolken.

Alles war wie immer: Ich erschien zur Arbeit und erzeugte einen dünnen GaN-Kristallfilm. Ich nahm meine Probe heraus, um die Elektronenbeweglichkeit zu bestimmen. Der Zahlenwert war überraschend hoch: Das beste Ergebnis bislang waren halb so große Werte von Professor Isamu Akasaki und seinem Studenten Hiroshi Amano an der Universität Nagoya. Mir war es tatsächlich gelungen, das beste GaN der Welt herzustellen. Das war der aufregendste Tag meines Lebens.

Weitere Durchbrüche folgten. Den Weg vorbereitet hatten Akasaki und Amano, die die Pufferschicht erfanden (1986) und erstmals p-GaN hergestellt hatten (1989). Die Pufferschicht war notwendig, um die Fehlanpassung zwischen dem Saphir und den darauf abgeschiedenen GaN-Schichten auszugleichen. Der Puffer machte die Filme glatter. Akasaki

und Amano verwendeten Aluminiumnitrid (AlN) als Puffer. Ich wollte das auf keinen Fall kopieren, weil ich wusste, dies würde zu Patentproblemen führen. Für meine Pufferschicht verwendete ich ebenfalls GaN und erreichte damit eine glatte, spiegelartige Oberfläche, deren elektrische Eigenschaften denen von AlN überlegen waren.

Um blaue LEDs zu konstruieren, musste ich jedoch zunächst p-GaN herstellen. Meine Konkurrenten hatten p-GaN durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl erzeugt. Das war eine phänomenale wissenschaftliche Entdeckung, wenn auch fertigungstechnisch ungeeignet, weil für die LED-Herstellung zu langsam.

Akasaki und Amano präsentierten ihre Entdeckung 1989 auf einer Konferenz, gleich nach meiner Rückkehr aus Florida. Ich fragte sie, wie hoch die Lochkonzentration ihrer Materialien war. Aus ihrer Antwort schloss ich auf keine besonders hohe Materialqualität, aber sie hatten demonstriert, dass die Herstellung von p-GaN möglich war. Meine Forschungen an GaN begann ich also direkt nachdem sich das vermeintlich schwierigste Problem als lösbar erwiesen hatte. Das war ein unglaublicher Glücksfall.

Mit den n- und p-Materialien, die mir nun zur Verfügung standen, konnte ich im Juli 1991 die nächste Stufe erklimmen, nämlich eine einfache LED zu bauen. Das Bauelement leuchtete blauviolett auf. Auch wenn die Helligkeit noch nicht groß war, so war diese LED doch 50 % heller als die konventionellen LEDs aus Siliciumcarbid. Die ganz große Frage aber war die Lebensdauer. Wie lang würde ein fragiler dünner Film mit zehn Milliarden Defekten pro  $\text{cm}^2$  ununterbrochen Licht aussenden? Als ich an diesem Abend nach Hause ging, ließ ich meine LED angeschaltet. Als ich am nächsten Morgen mit Herzklopfen ins Labor zurückkehrte, leuchtete sie immer noch! Ich maß die Ausgangsleistung und stellte hochofreut fest, dass sie nur wenig abgefallen war. Tests zeigten dann, dass die Lebensdauer tatsächlich 1000 h überschritt.

Danach konzentrierte ich mich auf die Herstellung von p-GaN hoher Qualität. Meine Konkurrenten hatten noch nicht herausgefunden, wie die Elektronenstrahlen die Umwandlung herbeiführten. Meine Hypothese war, dass hauptsächlich Hitze das Material in den p-Zustand umwandelt. Im Dezember 1991 begann ich damit, Magnesium-dotierte Filme einer Temperaturbehandlung zu unterziehen. Ich erhielt p-Material. Die thermische Behandlung war einfacher und viel schneller als Elektronenbeschuss und somit für die industrielle Fertigung geeignet. Auch war die Qualität des resultierenden GaN deutlich besser. Ein Elektronenstrahl erreicht nur die Oberflächenregionen, sodass nur eine sehr dünne Lage in den p-Zustand überführt wird. Thermische Behandlung wandelte das Material ganz um. Das war ein wesentlicher Durchbruch.

Mir gelang es außerdem, das Phänomen der Lochkompensation zu erklären, das zwanzig Jahre lang nicht gelöst werden konnte. Durch Dissoziation von gasförmigem Ammoniak wird atomarer Wasserstoff erzeugt, der dann Mg-H-Komplexe eingeht. Durch diese Komplexbildung verliert das Magnesium seine Akzeptoreigenschaften. Das Aufheizen löst den atomaren Wasserstoff aus den Mg-H-Komplexen und



aktiviert neuerlich die Mg-Akzeptoren. Das Material verwandelt sich in den p-Typ.

Die weltweit erste Konferenz zum Thema Nitride wurde 1992 in St. Louis abgehalten. Ich hielt einen Vortrag über meinen blauen LED-Prototyp und erklärte, dass dieser eine Lebensdauer von mehr als 1000 h hatte. Die Zuhörer reagierten mit stehenden Ovationen. Angespornt durch diese Resonanz begann ich, zurück in Japan, mit dem letzten Schritt auf dem Weg zum, wie ich es nannte, „Gipfel des Fuji“.

Für die hell leuchtende blaue LED waren noch zwei weitere Schritte zu nehmen. Erstens musste ich das Bauteil durch eine sogenannte Doppel-Heterostruktur komplexer machen, um die Helligkeit zu steigern. Und zweitens sollte das Licht rein blau sein, nicht blauviolett. Dafür musste ich Legierungen mit Indium erzeugen, dessen etwas engere Bandlücke längerwelliges Licht produzieren sollte.

Bis dahin hatte noch niemand InGaN von ausreichender Qualität für den praktischen Gebrauch erzeugen können. Die Schwierigkeit war, dass die InGaN-Schicht bei viel niedrigerer Temperatur gezüchtet werden musste als die umgebenden GaN-Schichten. Die Bindungen zwischen Indium und Stickstoff sind schwach. Erhöht man die Temperatur zu schnell, dissoziieren die Indiumatome und lösen sich von ihren Stickstoffnachbarn. Wie sollte man also die nächste Schicht bei höherer Temperatur aufziehen, ohne den dünnen InGaN-Film zu zerstören? An diesem letzten Hindernis waren Akasaki und Amano gescheitert.

Ich fand zwei Möglichkeiten, die Dissoziation zu umgehen. Eine Möglichkeit war nach dem Motto „viel hilft viel“, nämlich während des ganzen Prozesses den Indiumhahn offenstehen zu lassen und zu hoffen, dass wenigstens etwas von dem Material hängenbleibt. Die zweite Möglichkeit war, durch eine zusätzliche „Blockadeschicht“ die InGaN-Schicht abzudecken, um so die Dissoziation zu vermeiden.

So gelang es mir im September 1992, eine LED mit Doppel-Heterostruktur herzustellen. Ihre Wellenlänge war noch zu kurz, um eine reinblaue Farbe zu erhalten. Bis zum Jahresende hatte ich jedoch das Kristallisationsprogramm so angepasst, dass eine größere Indiummenge und eine dünnere aktive Schicht erzielt werden konnten. Diesmal gab es keinen Zweifel. Bisher hatte die Helligkeit blauer LEDs im Millicandela-Bereich gelegen, also dem Tausendstel der Helligkeit einer Kerze. Nun stieß ich zum ersten Mal in den Candela-Bereich vor. Die LED strahlte in einem überwältigenden Himmelblau, hundertmal heller als die blauen SiC-LEDs und hell genug, um bei vollem Tageslicht gesehen zu werden. Ich fühlte mich wie auf dem Gipfel des Fuji.

Am 29. November 1993 verkündete Nichia auf einer Pressekonferenz in Tokio die erste hell leuchtende blaue LED der Welt. Die erste Reaktion darauf war Ungläubigkeit. Sobald aber die Zweifel abgeklungen waren, begannen die Bestellungen für LEDs hereinzuströmen.

Ich erzielte immer wieder neue Durchbrüche. Im Mai 1994 präsentierte ich blaue und blaugrüne LEDs, die mit 2 Candela strahlten, doppelt so hell wie meine ursprünglichen LEDs. Im folgenden Jahr brachte Nichia die ersten grünen LEDs auf den Markt. Im September 1995 präsentierte ich die ersten blauen und grünen LEDs mit Quantentopfstruktur. Sie leuchteten mit bis zu 10 Candela. Auf meinen Vorschlag hin entwickelte die Firma ebenfalls 1995 weiße LEDs, die aus einer blauen LED bestanden, auf die ein gelber Leuchtstoff aufgezogen wurde, der das blaue in weißes Licht umwandelte. Diese Methode der Wellenlängenkonvertierung eröffnete einen gewaltigen neuen Markt.

Mein vielleicht größter Coup war die Entwicklung einer blauen Laserdiode. Viele dachten, dass ein solches Bauteil wegen der vielen mikroskopischen Risse in den GaN-Kristallen nicht möglich sei. Ein Laser benötigt für die Lichtverstärkung eine kompliziertere Konfiguration als eine LED und außerdem viel Pumpstrom. In Anbetracht der starken Strukturdefekte würde das Material zu viel Licht streuen und keine optische Verstärkung zulassen. Solche defektdurchgezogenen Schichten sollten unter hohem Strom eigentlich sofort versagen.

Mitte der 90er Jahre galten blaue Laser als noch wichtiger als blaue LEDs, da man einen gewaltigen Anwendungsbe- reich in der Datenspeicherung sah. Elektronikhersteller, vor allem von Computerlaufwerken, engagierten sich darum sehr stark in der Entwicklung blauer Laser. 1996 stellte ich auf einer Konferenz in Berlin einen violett-blauen Laserprototyp vor, den ich auch gleich als Laserpointer in meinem Vortrag benutzte. Bis zum Jahresende gelang es uns dann bei Nichia, einen verbesserten blauen Laser mit 1000 Betriebsstunden Lebensdauer zu präsentieren.

Im Dezember 1999 verließ ich Nichia und wechselte als Professor für Materialwissenschaften, Elektro- und Computertechnik an die University of California in Santa Barbara (UCSB). Auch hier versuche ich seither unermüdlich, zusammen mit meinen Kollegen James Speck, Umesh Mishra



**Abbildung 20.** Ich (rechts) mit meinen Kollegen James Speck, Umesh Mishra und Steven DenBaars (von links nach rechts) an der UCSB nach der Bekanntgabe des Nobelpreises für Physik 2014.



und Steven DenBaars, die Grenzen der Wissenschaft bei Festkörperlichtquellen und Kristallisationsverfahren weiter auszuloten (Abbildung 20).

Als Forschungsdirektor am Solid State Lighting & Energy Electronics Center (SSLEEC; Abbildung 21) und Inhaber des Cree Chair in Solid State Lighting & Displays befasste ich mich mit der Forschung und Entwicklung optoelektronischer Funktionseinheiten der nächsten Generation. Besonders am Herzen liegt mir die Entwicklung und Verwendung von nativem GaN als Substratmaterial, denn damit ließe sich die Lichtausbeute unter Hochstrombedingungen stark verbessern. Darüber hinaus wäre mit GaN-Substraten sogar eine laserbasierte Beleuchtung denkbar. Laser bieten eine viel bessere Leistung bei sehr hohen Stromdichten als LEDs und haben daher auch eine viel höhere Lichtstärke. In diese Richtung untersuchen wir im Ammonothermalverfahren die Züchtung von GaN-Einkristallen aus einer überkritischen Ammoniaklösung unter extremen Bedingungen (mehrere 1000 atm Druck und mehrere 100 °C) (Abbildung 22).

Ich halte mehr als 200 US-Patente und über 300 japanische Patente und habe über 550 wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht. Ich bin Fellow der National Academy of Engineering (NAE) und der National Academy of Inventors (NAI). Meine Arbeiten wurden mit zahlreichen Preisen



**Abbildung 22.** Ich mit meinen Mitarbeitern Paul Von Dollen (Mitte) und Siddha Pimputkar (rechts) in einem der GaN-Labors.

ausgezeichnet, darunter der Charles Stark Draper Prize (2015), der Order of Culture Award (2014), der Inventor of the Year Award der Silicon Valley Intellectual Property Law Association (2012), der Technical and Engineering Emmy Award (2011), der Harvey Prize des Technion (Israel Institute



**Abbildung 21.** Gruppenfoto des Solid State Lighting and Energy Electronics Center (SSLEEC), 2014.



of Technology, 2009), der Japan Science of Applied Physics Outstanding Paper Award (2008), der Prince of Asturias Award for Technical Scientific Research (2008), der Czocharski Award (2007), der Santa Barbara Region Chamber of Commerce Innovator of the Year Award (2007), der Finland's Millennium Technology Prize (2006) und der Global Leader Award, Optical Media Global Industry Awards (2006).

## Danksagung

Die Entwicklung der blauen LED war eine wundervolle, manchmal auch etwas holprige Reise, und ich möchte den vielen Weggefährten, die mich begleitete haben, meinen Dank aussprechen. Vor allem danke ich dem Gründer der Nichia Chemical Corporation, Nobuo Ogawa, der mir vertraut hat und trotz anfangs ausbleibender Ergebnisse viel Geld in meine Forschung investiert hat. Auch dem jetzigen Präsidenten Eiji Ogawa spreche ich meinen Dank aus. Ich danke meinen Kollegen von 1989–1999 in der Forschung und Entwicklung bei Nichia und auch allen derzeitig dort Beschäftigten. Ohne sie hätte ich die hocheffiziente blaue LED nicht entwickeln können. Besonderer Dank geht an Chancellor Henry Yang, der mich unterstützte und ermutigte, an der UCSB zu forschen. Große Unterstützung während meiner Zeit an der UCSB erfuhr ich von Dean Rod Alferness und zuvor Dean Matthew Tirell, wofür ich mich herzlich bedanke. Zu guter Letzt danke ich herzlichst meinen Kollegen und Freunden an der UCSB, insbesondere den Professoren Steve DenBaars, Jim Speck und Umesh Mishra, die mir die Arbeit an der UCSB zu einer großen Freude und wundervollen Erfahrung werden lassen. Ich danke ebenfalls Dr. Siddha Pimpurkar für seine große Hilfe beim Schreiben dieses Aufsatzes.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7770–7788  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 7880–7899

- [1] „Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687–1689.
- [2] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg, **2000**, S. 230–235.
- [3] „Prospects for LED lighting“: S. Pimpurkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 180–182.
- [4] Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications,, DOE Report, August **2014**, <http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/energysavingsforecast14.pdf>.
- [5] „Blue LEDs: Helping to Save Earth“: K. Ohkawa, *AAPPS Bull.* **2014**, 24, 11–13.
- [6] „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, 353–355.
- [7] „Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth“: S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2021–2023.
- [8] „Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate“: H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, N. Sawaki, *Thin Solid Films* **1988**, 163, 415–420.
- [9] „GaN Growth Using GaN Buffer Layer“: S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1705–L1707.
- [10] „p-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEPI)“: H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L2112–L2114.
- [11] „Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films“: S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 1258–1266.
- [12] „Hydrogen in GaN: Novel Aspects of a Common Impurity“: J. Neugebauer, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 4452–4455.
- [13] „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–L142.
- [14] „High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1998–L2001.
- [15] „MIS type Blue LEDs with a brightness of 200 mcd were developed by Toyoda Gosei“, 20. Oktober 1993, Nikkan Kogyo Shinbun (japanische Pressemitteilung).
- [16] „Minority carrier diffusion length in GaN: Dislocation density and doping concentration dependence“: K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, T. Hashizume, T. Fukui, H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 052105.
- [17] „Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys“: K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu, A. Ohtsuji, *Solid State Commun.* **1972**, 11, 617–621.
- [18] „Preparation and optical properties of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N thin films“: K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 3432–3437.
- [19] „Properties of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N Films Prepared by MOVPE“: T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, O. Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1334–L1336.
- [20] „Photoluminescence of InGaIn films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy“: N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 2251.
- [21] „High-Quality InGaIn Films Grown on GaN Films“: S. Nakamura, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, L1457–L1459.
- [22] „p-GaN/n-InGaIn/n-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, L8–L11.
- [23] „Candela-class high-brightness InGaIn/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687–1689.
- [24] „p-n junction DH Blue LEDs with a brightness of more than 1000 mcd were developed by Nichia Chemical Industries Ltd.“, 30. November 1993, Nikkan Kogyo Shinbun (japanische Pressemitteilung).
- [25] „High-Brightness InGaIn Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures“: S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.-I. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L797–L799.
- [26] „Superbright Green InGaIn Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.-I. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L1332–L1335.
- [27] „Development and application of high-brightness white LEDs“: K. Bando, Y. Noguchi, K. Sakamoto, Y. Shimizu, *Tech. Digest. Phosphor Res. Soc.*, 264th Meeting, 29. November 1996 (in Japanese).
- [28] „InGaIn-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes“: S. Nakamura, M. Senoh, S.-I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L74–L76.
- [29] „Room-temperature continuous-wave operation of InGaIn 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, 4056–4058.

- [30] „High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes“: S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1249–1251.
- [31] „Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures“: S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4188–4190.
- [32] „The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes“: S. Nakamura, *Science* **1998**, *281*, 956–961.
- [33] „Electron Transport in Unipolar InGaN/GaN Multiple Quantum Well Structures Grown by NH<sub>3</sub> Molecular Beam Epitaxy“: D. A. Browne, B. Mazumder, Y.-R. Wu, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 185703.
- [34] „High Brightness Light-Emitting Diodes“: G. B. Stringfellow, M. G. Craford, *Semicond. Semimetals* **1997**, *48*, 47–49.
- [35] „Electroluminescence of GaP“: G. Wolff, R. Hebert, J. Broder, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 1144–1145.
- [36] „Grain Boundaries and Electroluminescence in Gallium Phosphide“: D. A. Holt, G. F. Alfrey, C. S. Wiggins, *Nature* **1958**, *181*, 109–109.
- [37] „Analysis of *p-n* Luminescence in Zn-Doped GaP“: H. Grimmeiss, H. Koelmans, *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 1939–1947.
- [38] „Injection electroluminescence at *p-n* junctions in zinc-doped gallium phosphide“: J. Starkiewicz, J. W. Allen, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 881–884.
- [39] „Electroluminescence at *p-n* Junctions in Gallium Phosphide“: M. Gershenzon, R. M. Mikulyak, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1338–1348.
- [40] „Cree First to Break 300 Lumens-Per-Watt Barrier“, 26. März 2014, Cree Inc. (Pressemitteilung), <http://www.cree.com/News-and-Events/Cree-News/Press-Releases/2014/March/300LPW-LED-barrier>.
- [41] „The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystal-Line GaN“: H. P. Maruska, J. J. Tieljen, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *15*, 327–329.
- [42] „Violet luminescence of Mg-doped GaN“: H. P. Maruska, D. A. Stevenson, J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 303–305.
- [43] „Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates“: S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42*, 427–429.
- [44] „Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon“: T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 944–946.
- [45] „In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers“: S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 5543–5549.
- [46] „History of Gallium-Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination“: S. Nakamura, M. R. Krames, *Proc. IEEE* **2013**, *101*, 2211–2220.
- [47] „Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence“: Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 141101.
- [48] „Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical Injection: Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop“: J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, C. Weisbuch, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 177406.
- [49] „Pulsed high-power AlGaIn-cladding-free blue laser diodes on semipolar (20-2-1) GaN substrates“: A. Pourhashemi, R. M. Farrell, M. T. Hardy, P. S. Hsu, K. M. Kelchner, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 151112.

Eingegangen am 22. Januar 2015

Online veröffentlicht am 1. Juni 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg