

# Fascinující cesty za modrým světlem

Přednáška u příležitosti udělení Nobelovy ceny za fyziku za rok 2014

© 2014 Nobel Foundation

**Isamu Akasaki**

Meijo University, 1-501 Shiogama-guchi, Tempaku-ku, Nagoya 468, Japonsko  
Nagoya University Akasaki Research Center, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japonsko



Isamu Akasaki  
Foto: Alexander Mahmoud

## Úvod

Výrok „Na počátku bylo světlo“ zdůrazňuje, jak těsně je světlo spjato s našimi životy. Světlo je pro lidstvo a mnoho dalších tvorů nepostradatelné a zdroje světla lidé hledali odpradáвна. Počínajíc plamenem lidé vyvinuli elektrické žárovky i fluorescenční lampy a nakonec, ve druhé polovině minulého století, polovodičové součástky emitující světlo: svítivé diody (LED – *Light-Emitting Diode*) a laserové diody (LD – *Laser Diodes*). Ačkoli tyto zdroje světla pokrývají širokou oblast vlnových délek, vývoj zdrojů o vysoké energii z větší části zaostával. Vývoj účinných modrých LED byl pro badatele na celém světě dlouhodobým cílem, protože jsou nezbytné pro realizaci barevných displejů na bázi LED i pro obecné aplikace týkající se osvětlení.

Drastická zdokonalení kvality krystalů nitridu gallia (GaN) [1] a schopnost kontrolovat vodivost v nitridových polovodičích typu n i p [2, 3] ve druhé polovině osmdesátých let minulého století umožnila výrobu vysoce jasných modrých a ultrafialových (UV) LED [2], velmi účinných modrých a fialových LD [4] a mnoha dalších nových součástek. Tento úspěch byl signálem, který otevřel zcela nové pole elektroniky.

V tomto článku bych rád popsal historický pokrok, který vedl k vynálezu první modré/UV LED a příbuzných optických součástek.

## Počátky výzkumu svítivých diod

V roce 1962 vyvinuli N. Holonyak Jr. a S. F. Bevasqua [5] červenou LED založenou na smíšeném arsenidu/fosfidu gallia (GaAsP). To byla první LED na světě, která emitovala viditelné světlo. V roce 1968 vyrobil R. A. Logan se svými spolupracovníky zelenou LED, na bázi fosfidu gallia dopovaného dusíkem (GaP:N) [6]. V té době však nebyla žádná vyhlídka na vývoj praktických součástek emitujících modré světlo, které pracují na nejkratších vlnových délkách viditelného spektra a produkují fotony o nejvyšších energiích.

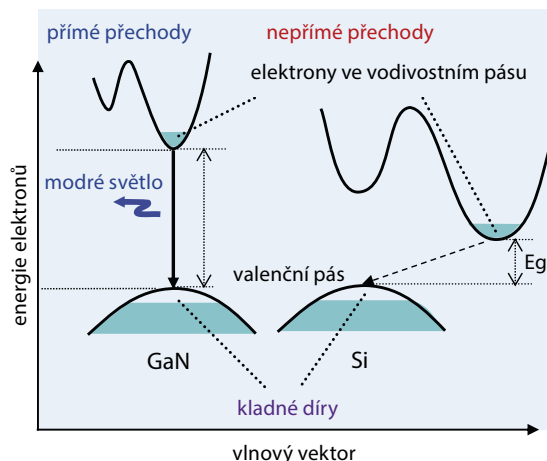
Energie fotonů emitovaných z polovodičových součástek, jakými jsou svítivé diody, se přibližně rovná šířce zakázaného pásu ( $E_g$ ) použitého polovodiče. Vlnová délka modrého světla leží v intervalu 445–480 nanometrů (nm), což odpovídá energii zakázaného pásu

2,6–2,8 eV. Pro sestavení modře emitujících svítivých diod máme tedy dva požadavky.

**Požadavek A:** Podstatné je použít polovodič o šířce zakázaného pásu přibližně 2,6 eV nebo větší, což je ekvivalentní vlnové délce 480 nm nebo kratší (modré světlo). Polovodiče s tak velkým  $E_g$  se nazývají „širokopásmové“. Pro srovnání:  $E_g$  nejběžnějšího polovodiče, křemíku, má velikost 1,1 eV.

**Požadavek B:** Je výhodné použít polovodiče s přímým zakázaným pásem, u nichž je hybnost elektronů na dně vodivostního pásu téměř shodná s hybností děr na vrcholu valenčního pásu, jak ukazuje obr. 1, což vede k vysoké pravděpodobnosti zářivé rekombinace. Naproti tomu polovodiče s nepřímým zakázaným pásem vykazují nízkou pravděpodobnost zářivé rekombinace, protože hybnost elektronů a děr je odlišná.

Nicméně požadavky A a B nejsou vždy postačující podmínkou. K realizaci svítivých diod o vysoké účinnosti je podstatné (1) vypěstovat vysoce kvalitní monokrystal a (2) úspěšně vytvořit p-n přechody (obr. 2). Polovodiče, které mají více děr (nedostatek elektronů) než elektronů, se nazývají polovodiče typu p, kdežto ty s větším počtem elektronů než děr jsou polovodiče typu n. Přechod p-n je atomárně spojitá hranice mezi polovodičem typu p a n, která je nutná pro výrobu



**Obr. 1** Pásová struktura GaN (přímé přechody) a Si (nepřímé přechody).

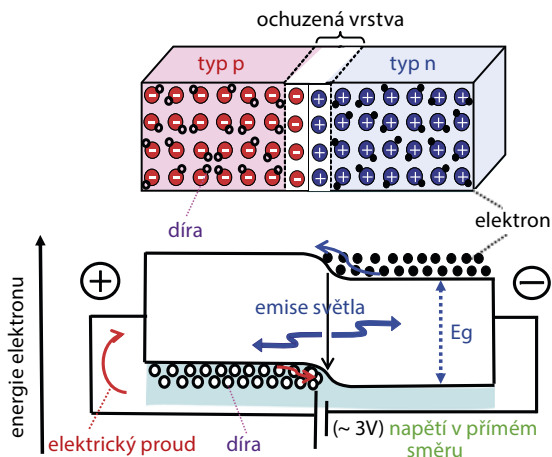
Nobelova cena  
za fyziku 2014



součástek, jako např. vysoce účinných emitorů světla, solárních článků a tranzistorů.

Je však extrémně obtížné splnit podmínky (1) a (2) u polovodičů s širokým zakázaným pásem, což bylo po řadu let překážkou vývoje účinných součástek emitujících modré světlo.

Ke konci šedesátých a sedmdesátých let minulého století byly mezi kandidáty materiálů pro součástky emitující modré světlo tyto materiály: karbid křemíku (6H-SiC) s  $E_g = 3,0$  eV, selenid zinku (ZnSe) s  $E_g = 2,7$  eV a nitrid gallia (GaN) s  $E_g = 3,4$  eV. Z těchto možností pouze SiC byl jediným polovodičem s širokým zakázaným pásem, v němž bylo tehdy možné vytvořit přechody p-n, a také se někteří badatelé pokoušeli vyvinout modré LED na bázi tohoto materiálu [7]. Vzhledem k nepřímému zakázanému pásu, což bylo překážkou účinné emise světla, mne však tento materiál pro aplikaci na fotoniku absolutně nezajímá. V té době, ačkoli ZnSe a GaN byly známé jako polovodiče s přímým zakázaným pásem (jak je uvedeno v tabulce 1), bylo obtížné vypěstovat velké krystaly, a v té době nebyly žádné krystaly typu p k dispozici. Je-li problém vypěstovat velké krystaly, obvykle se používá epitaxní růst monokrystalických tenkých vrstev. Při epitaxním růstu z plynné fáze je zdrojem růstu materiál ve formě plynu, který se přivádí k substrátu. Pak dochází k růstu, při

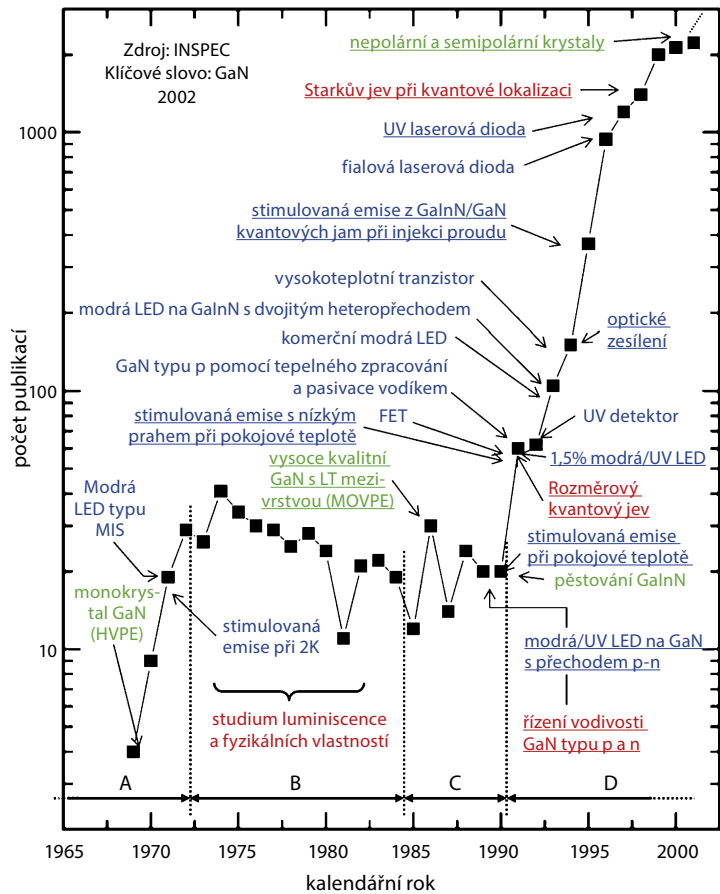


**Obr. 2** Schéma struktury přechodu p-n v LED.

kterém jsou krystalografické osy pěstovaných krystalů obecně stejně orientované jako u substrátu. Tato metoda našla široké užití při pěstování vysoce kvalitních polovodičů s nanostrukturami. Termínů „homoepitaxe“ a „heteroepitaxe“ se užívá tehdy, když jsou pěstované krystaly stejné nebo různé ve srovnání s krystalem substrátu. Ve druhém případě je nutné, aby mřížkové konstanty obou krystalů si byly co nejpodobnější.

ZnSe emituje jasné světlo při excitaci elektronovým svazkem. Kvalitní monokrystalické vrstvy ZnSe mohou být pěstovány z plynné fáze pomocí epitaxního růstu na monokrystalických substrátech GaAs, protože mřížkové konstanty obou materiálů jsou velmi podobné. A tak, ve snaze vyvinout optoelektronické součástky, mnoho výzkumníků pracovalo na ZnSe.

Mne však trápila nestabilita ZnSe způsobená jeho nízkou kohezní energií (vazební energie) a nízká kvalita krystalů v důsledku požadovaných nízkých teplot při jejich růstu. Třeba říci, že metoda dopování typu p byla pro ZnSe vyvinuta později, v roce 1988 [8], a laserový efekt v heterostruktuře (ZnCdSe)/ZnSe byl demonstrován v roce 1991 [9]. Nicméně se ukázalo, že životnost



**Obr. 3** Počet publikací (INSPEC) a aktivity spojené s nitridy od r. 1969 do 2002. Všechny události jsou seřazeny chronologicky podle roku první realizace. Většiny důležitých výsledků bylo dosaženo metodou MOVPE s použitím LT mezivrstvy po r. 1968. Je zřejmé, že prudký nárůst v počtu publikací a výsledků souvisí s klíčovými objevy (vysoce kvalitní GaN, řízení vodivosti typu p- a n-, a modrá/UV LED) ke konci osmdesátých a devadesátých let minulého století. Podtržené události jsou výsledky prací Akasakiho skupiny (zelená: pěstování krystalů, modrá: součástky, červená: řízení vodivosti a fyzika).

optických součástek na bázi ZnSe je velmi krátká, a tak další vývoj tohoto materiálu byl opuštěn.

### Stručná historie vývoje materiálů a součástek na bázi GaN

#### První pokusy o vývoj modré svítivé GaN diody

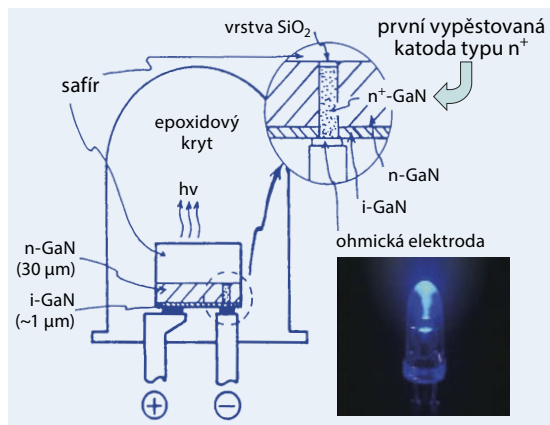
Během prvních fází výzkumu nitridových polovodičů III. skupiny jsem si uvědomil velký potenciál tohoto materiálu pro modré LED a toužil po tom, abych se stal průkopníkem nového oboru, založeného na unikátních vlastnostech nitridů, jakými jsou jejich pevnost, širší zakázané pásy a nejedovatost. Tehdy (od roku 1964 do 1981) jsem pracoval ve výzkumném ústavu firmy Matsushita v Tokiu (MRIT – Matsushita Research Institute Tokyo, In.).

	ZnSe	GaN
[A] Zakázaný pás ( $E_g$ )	2,7 eV	3,4 eV
[B] Pásová struktura	přímá	přímá
[1] Pěstování krystalů	snadné	příliš obtížné
Substrát	GaAs	saafir
Rozdíl mřížkových konstant	0,26 %	16 %
[2] p-n přechod	tehdy nerealizován	
Počet badatelů	mnoho	málo
Fyzikální a chemická stabilita	nízká	vyšší

**Tab. 1** Porovnání ZnSe a GaN.

Nobelova cena za fyziku 2014





**Obr. 4** Schéma a fotografie modré LED typu MIS vyvinuté v roce 1978.

V roce 1967 jsme s Masafumim Hashimotem v MRIT pěstovali krystaly nitridu alumina ( $\text{AlN}$ ) metodou reakce v plynné fázi a určovali jsme frekvence podélných a příčných optických fononů fitováním vypočtené reflektivity na změřená spektra [10]. Bylo však velmi obtížné použít krystal  $\text{AlN}$  jako elektroluminiscenční materiál, vzhledem jeho příliš velké šířce zakázaného pásu  $E_g$ , přibližně 6,2 eV.

Mezitím (v roce 1969) H. P. Maruska a J. J. Tientjen úspěšně vypěstovali monokrystalické vrstvy GaN na safírových substrátech pomocí epitaxe z hydridové parní fáze (HVPE – *Hydride Vapor Phase Epitaxy*) a zjistili, že GaN je polovodičem s přímým zakázaným pásem, s  $E_g$  asi 3,34 eV při pokojové teplotě [11]. Později, v roce 1971, vyvinul J. I. Pankove a kol. modré LED typu MIS na bázi GaN [12]. R. Dingle a kol. pozorovali stimulovanou emisi a laserovou činnost v monokrystalických jehlách GaN při teplotě 2–4 K [13]. Tyto úspěchy stimulovaly další výzkum a vývoj zdrojů modrého světla na bázi GaN (období A na obr. 3).

V druhé polovině sedmdesátých let minulého století však většina badatelů tuto problematiku téměř opustila a aktivita kolem součástek na bázi GaN polevila (období B na obr. 3), protože se nedařilo vypěstovat monokrystaly GaN polovodičové kvality, ani zvládnout kontrolu nad elektrickou vodivostí tohoto materiálu (zejména připravit materiál typu p), což je obě nutné pro přípravu účinných emitorek světla na bázi polovodičového přechodu p-n, i když v práci na základních fyzikálních vlastnostech GaN někteří pracovníci dále pokračovali [14, 15].

Kromě toho teoretická studia v té době naznačovala, že v důsledku „autokompenzačního efektu“ [16] nelze u polovodičů se širokým zakázaným pásem jako GaN a ZnSe dosáhnout vodivosti typu p.

Přes tuto patovou situaci jsem začal v roce 1973 pracovat na pěstování monokrystalů GaN metodou molekulární epitaxe (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) a později, v roce 1975, také HVPE ve snaze vyvinout svítivé diody (LED) a laserové diody (LD) založené na přechodu p-n v GaN. V roce 1978 vyvinula moje skupina v MRIT modrou LED typu MIS (*Metal Insulator Semiconductor*) v GaN s unikátní strukturou, která využívá přirozeně vyrostlé silně dopované sloupce GaN typu  $n^+$  vnořené do struktury tvořené tlustou vrstvou n-GaN a tenkou izolační vrstvou GaN (je znázorněna na obrázku 4). Sloupce  $n^+$  mohly být použity jako katody, což značně zjednodušilo výrobu svítivých diod typu MIS [17, 18]. Vnější účinnost byla 0,12 %, což

znamenal do té doby nejvyšší dosaženou hodnotu. Vzhledem k použití struktury MIS však bylo pracovní napětí vysoké a jas nízký, na rozdíl od svítivých diod s p-n přechodem, které jsme vyvinuli později [2].

### Přehodnocení technologie pěstování

Během výše popsaných prací [18] jsem si také uvědomil velký potenciál GaN jako materiálu pro modrou luminiscenci, když jsem objevil drobné, avšak vysoce kvalitní krystaly, a to uvnitř krystalů pěstovaných metodou HVPE vykazujících v poli mikroskopu mnoho prasklin a důlků. Byl jsem intuitivně přesvědčen, že by bylo možné dosáhnout kontroly nad vodivostí (i pro GaN typu p), pokud se podaří dosáhnout takové kvality u celého plátku.

A tak jsem se v roce 1978 rozhodl vrátit se ještě jednou na začátek, tj. k „pěstování krystalů“, což je interdisciplinární obor, který je pro realizaci kvantových součástek s nanostrukturou podstatný.

*Toto rozhodnutí považuji za významný bod obratu nejen ve svém vlastním výzkumu GaN, ale i celosvětovém výzkumu a vývoji, který tehdy procházel stagnací (období B na obr. 3).*

Je známo, že kvalita krystalů je silně ovlivněna povahou chemických reakcí použitých při jejich přípravě – jinými slovy: metodou a podmínkami jejich pěstování. Odtud plyne, že volba metody pěstování je pro určení budoucnosti dalšího výzkumu kritická. Epitaxní GaN byl pěstován pomocí MBE, HVPE nebo epitaxním růstem z metalorganické parní fáze (MOVPE – *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*), známé také jako depozice z chemické parní fáze (MOCVD – *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), jak popisuje tabulka 2.

Na základě své vlastní zkušenosti s pěstováním krystalů jsem si uvědomil, že MBE je náchylná ke vzniku nedostatečné koncentrace dusíku a že rychlost růstu byla v té době velmi nízká. V případě HVPE kvalita krystalů degradovala vinou nezanedbatelných zpětných reakcí a pro přípravu součástek s tloušťkou vrstev řádu nanometrů byla rychlost růstu příliš vysoká. Tyto metody se proto nehodily k výrobě přesně definovaných součástek založených na vysoce kvalitních krystalech GaN.

Na druhé straně, metoda MOVPE, kterou k pěstování GaN v roce 1971 poprvé použil H. M. Manasevit

<b>Epitaxe z molekulárních svazků (MBE)</b>	I. Akasaki (1994) (v japonštině)
$\text{Ga (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} = \text{GaN (s)} + 3/2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	
Problémy: Náchylné k substechiometrii dusíku, pomalá rychlost růstu (tehdy).	
<b>Epitaxe z hydridových par (HVPE)</b>	H. P. Maruska a J. J. Tientjen (1969)
$\text{GaCl (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} = \text{GaN (s)} + \text{HCl (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	
Problémy: Náchylné ke zpětným reakcím, příliš velká rychlost růstu.	
<b>Epitaxe z metalorganické parní fáze (MOVPE)</b>	H. M. Manasevit a kol. (1971)
$\text{Ga(CH}_3)_3 \text{ (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightarrow \text{GaN (s)} + 3\text{CH}_4 \text{ (g)}$	
Výhody: Žádné zpětné reakce. Snadná kontrola rychlosti růstu, možné změny složení a dopování příměsemi.	

**Tab. 2** Metody pěstování krystalů GaN.



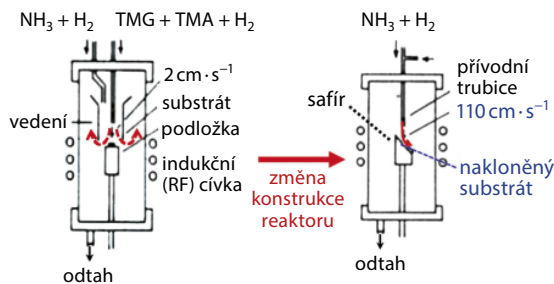
a kol. [19], ale od té doby nebyla k tomuto účelu téměř nikdy využita, se zdála vhodnější, a to zejména pro absenci zpětných reakcí. Kromě toho složení slitin, jako je např. aluminium-gallium nitrid (AlGaIn) nebo gallium-indium nitrid (GaInN), a hladiny dopování příměsemi mohly být snadno kontrolovány změnou rychlosti toku zdrojových plynů v MOVPE. A tak jsem se v roce 1979 rozhodl zvolit MOVPE za optimální metodu pro pěstování krystalů GaN. Bylo to klíčové rozhodnutí. Jako substrát pro pěstování GaN jsem pokusně (dokud nebude k dispozici vhodnější substrát) opět zvolil c-plochu saříru, neboť byl stabilní i při drsných podmínkách v aparatuře MOVPE, totiž při teplotách nad 1 000 °C i v atmosféře amoniaku (NH<sub>3</sub>), a je také podobný GaN z hlediska krystalografické symetrie.

*Skutečnost, že i dnes jsou krystaly a součástky na bázi GaN připravovány metodou MOVPE převážně na sařirových substrátech, je jasnou indikací, že moje tehdejší volba nebyla chybou.*

### Příprava vysoce kvalitních monokrystalů GaN

#### Vývoj technologie nízkoteplotní mezivrstvy v MOVPE

Poté, co jsem provedl tato klíčová rozhodnutí, vrátil jsem se do svého starého hnízda, Nagojské univerzity, kde jsem se nanovo pustil do práce na drastickém zlepšení kvality krystalů GaN pěstovaných metodou

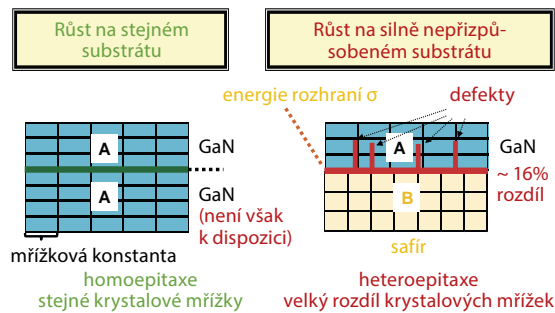


**Obr. 5** Schematický náčrt reaktorové části systému MOVPE před úpravou a po úpravě konstrukce.

MOVPE, ve spolupráci se svými doktorandy Yasuem Koidem a Hiroshim Amanem, kteří pěstování krystalů věnovali značné úsilí. I při volbě metody MOVPE však nebylo pro nás snadné vyvinout homogenní vrstvy GaN. Po mnoha pokusech a omylech jsme provedli drastická vylepšení a inovace trubice reaktoru a podmínek růstu.

Prvním vylepšením bylo, že Koide smísil organokovové sloučeniny, jako trimethylgallium (TMGa) a trimethylaluminium (TMAI) v případě pěstování AlGaIn s NH<sub>3</sub> a vodíkem (H<sub>2</sub>) jako nosičem, přímo před vstupem do trubice reaktoru a foukal tuto směs privodní trubicí na substrát, který byl natočen o 45°, nikoli horizontálně jako v předchozích pokusech (viz obr. 5). Drasticky jsme také zvýšili rychlost průtoku plynů v trubici reaktoru, a to z hodnoty pouhých 2 cm/s na přibližně 110 cm/s. Tak se nám podařilo snížit tvorbu inkluzních komplexů NH<sub>3</sub> a organometalických zdrojů, a také potlačit konvekční proud plynů na substrát o vysoké teplotě. Výsledkem byl rovnoměrný proud plynů a tvorba homogenních vrstev GaN.

I když tloušťka vrstvy byla přiměřeně konstantní podél celého plátku substrátu, ještě to neznamenalo, že ve vrstvě nebyly důlky nebo trhliny. Nedošlo také k žádnému podstatnému zlepšení elektrických či optických



**Obr. 6** Schéma homoepitaxního (např. GaN na GaN) a heteroepitaxního (např. GaN na sařiru) růstu krystalů.

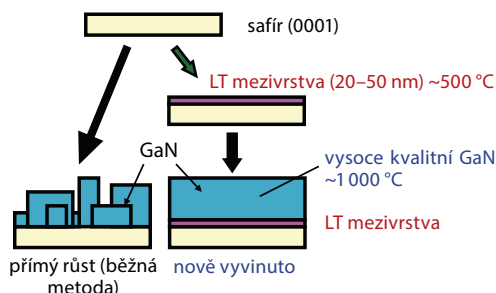
vlastností, což ukazovalo na přítomnost mřížkových defektů a nezáměrné zabudování příměsí.

Měl jsem podezření, že hlavním viníkem je velká volná energie rozhraní, způsobená obrovským rozdílem (16 %) mřížkových konstant obou krystalů (viz obr. 6). Pro epitaxní růst polovodičových krystalů bylo považováno za doktrínu dosáhnout dokonalého přízpusobení obou mřížek, jako v případě růstu GaAs na substrátu GaAs. U heteroepitaxního růstu pak rozdíl 1 % již prakticky znemožňoval přípravu krystalů dobré kvality.

K překonání tohoto problému jsme v roce 1985 vyvinuli technologii nízkoteplotní mezivrstvy (*LT buffer layer*) [1, 18, 20]. Konkrétně jde o metodu přípravy tenké mezivrstvy z materiálu, jehož fyzikální vlastnosti jsou podobné vlastnostem GaN i saříru, o tloušťce 20–50 nm, která je natolik tenká, aby nevadila přenosu krystalografické informace od substrátu k epitaxní vrstvě, jak ukazuje obr. 7. Teplota pro depozici mezivrstvy může být s výhodou několik set stupňů Celsia, což je podstatně nižší hodnota než typická teplota růstu monokrystalu GaN. Pak se teplota zvýší na hodnotu, jakou vyžaduje epitaxní růst GaN, což je přibližně 1 000 °C.

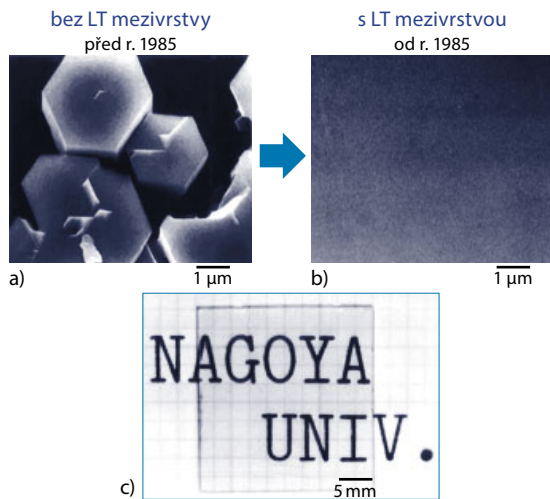
To je založeno na myšlence měkké nebo pružné tenké vrstvy bez rigidní monokrystalické struktury, která je vložena mezi substrát a vrstvu GaN. Účelem mezivrstvy je vytvořit podmínky co nejvíce blízké homoepitaxnímu růstu, kde principiálně žádná volná energie rozhraní neexistuje. Pro materiál mezivrstvy jsem uvažoval použít AlN, GaN, ZnO a SiC. Nejdříve jsme vyzkoušeli AlN, s nímž jsem měl již své zkušenosti [10].

Jako přídavek k prvnímu vylepšení, o které se zasloužil Koide, použil Amano technologii mezivrstvy nízkoteplotního AlN kombinovanou s dalším zvýšením průtokové rychlosti plynu na hodnotu přibližně 430 cm·s<sup>-1</sup>. S tímto postupem jsme v roce 1985 konečně uspěli v přípravě první extrémně kvalitní (polovodičová kvalita!) epitaxní vrstvy GaN [1], což představovalo výraznou inovaci ve výzkumu GaN.



**Obr. 7** Nově vyvinutá technologie pěstování vysoce kvalitního GaN s použitím nízkoteplotní (LT) mezivrstvy.



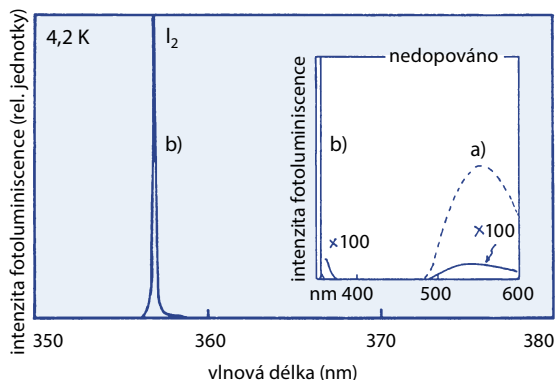


**Obr. 8** Snímky vrstvy GaN na safíru z rastrovacího elektronového mikroskopu: a) bez LT mezivrstvy, b) s LT mezivrstvou. c) Fotografie zrcadlově hladké a průhledné vrstvy GaN pěstované na safíru s LT mezivrstvou.

Obrázky povrchů GaN vrstev pěstovaných na safírovém substrátu, pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM), ukázaly, že morfologie povrchu vrstev se výrazně zlepši pomocí nízkoteplotní mezivrstvy AlN [1, 22], jak ukazuje obr. 8. Vrstva GaN měla zrcadlový povrch bez jakýchkoliv důlků, děr či trhlin a byla tak průhledná, že bylo přes ni možné číst písmena napsaná na papíru, viz obr. 8c.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) ukázala, že hustota defektů, jako např. dislokací, se při použití LT-AlN mezivrstvy výrazně snížila [21]. Rentgenové difrakční profily také ukázaly, že kvalita GaN krystalů se touto metodou významně zdokonalila [1, 22]. Reziduální koncentrace donorů (elektronů) u GaN připraveného pomocí mezivrstvy LT-AlN klesla na hodnotu řádu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , což je o více než dva řády nižší než pro GaN pěstovaný bez mezivrstvy LT-AlN [22]. Krátce nato byla koncentrace elektronů dále snížena na méně než  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [18]. Současně se pohyblivost elektronů výrazně zvýšila na hodnotu několika set  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [22, 23].

Obrázek 9 ukazuje, že emise blízko hrany pásu dominuje fotoluminescenční (PL) spektrum nedopované GaN vypěstované s LT-AlN mezivrstvou, kdežto hlavním příspěvkem k emisi GaN pěstovaného bez mezivrstvy byla žlutá emise spojená s hlubokými hladinami [22]. Ve spektru jiné vrstvy GaN pěstované s LT-AlN mezivrstvou byly zřetelně pozorovatelné čáry volných excitonů ( $\text{FE}^{\text{A}}$  a  $\text{FE}^{\text{B}}$ ) a vázaných excitonů



**Obr. 9** Fotoluminescenční spektra nedopované vrstvy GaN na safírových substrátech při teplotě 4,2 K: a) bez LT mezivrstvy (čárkovaná křivka), b) s LT mezivrstvou (plná křivka).

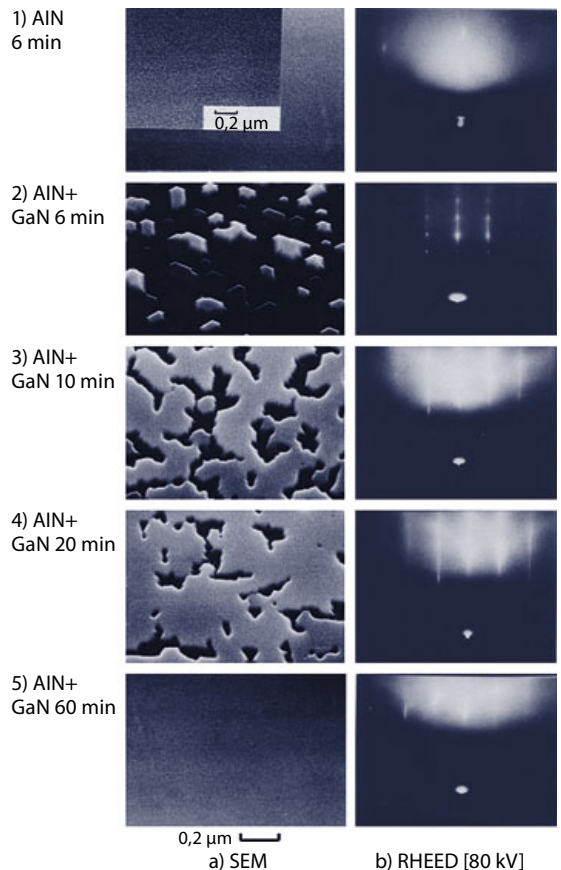
(DBE a ABE), což opět ukazuje, že se kvalita krystalu výrazně zvýšila [24]. Při použití LT-AlN mezivrstvy deponované za optimálních podmínek se velice zvýšila nejen kvalita krystalu, ale také se značně zlepšily elektrické a luminiscenční vlastnosti GaN [1, 22, 23, 24], jak již ukázaly obrázky 8 a 9.

*Vzrušení, které jsem pocítil, když jsem poprvé spatřil průhledné a zrcadlově lesklé krystaly GaN, je prostě nezapomenutelné. Bylo to něco, o čemž jsem od počátku sedmdesátých let každý okamžik snil, že se mi podaří uskutečnit.*

Tato technologie je epochální koncepcí, která poskytuje kontrolu růstu GaN, dramaticky zdokonaluje kvalitu GaN a jeho slitin, což zase vyústilo v řízení vodivosti nitridů typu p i n, aplikací založených na modrých LED s p-n přechody, a vedlo k oživení zájmu o materiálovou vědu nitridů.

V roce 1991 oznámil S. Nakamura, že mezivrstva LT-GaN má stejný efekt jako mezivrstva LT-AlN [25].

*Dnes se tato technologie LT mezivrstvy stala standardním postupem při pěstování vysoce kvalitního GaN a nitridových slitin.*



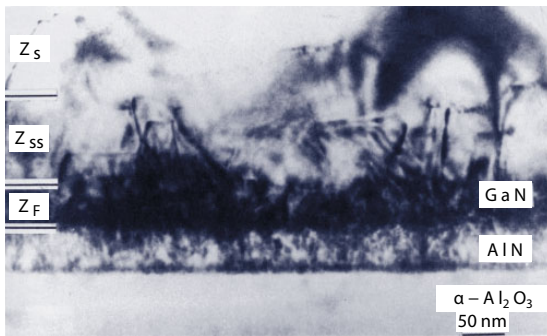
**Obr. 10** a) snímek s rastrovacího elektronového mikroskopu a b) difrakce při odrazu vysokoenergetických elektronů během růstu GaN na safíru s LT mezivrstvou.

### Model růstu

Abychom objasnili roli mezivrstvy LT-AlN, studovali jsme různé fáze růstu GaN na c-ploše safíru pomocí metody SEM a RHEED [21, 22, 23].

Obrázek 10 z práce Kazumasy Hiramatsua a kol. ukazuje (a) SEM obrázky změn v morfologii ploch během růstu a (b) odpovídající obrázky RHEED ze stejné oblasti. Snímek (1) z obr. 10(a) byl získán z deponované mezivrstvy AlN o tloušťce přibližně 50 nm; vrstva se



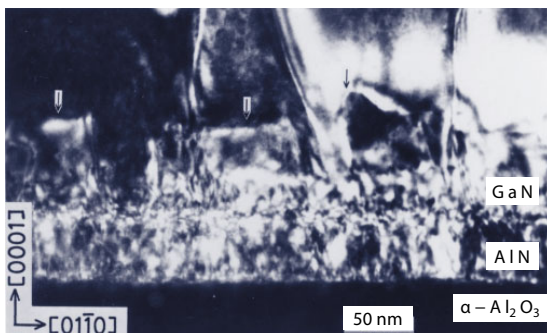


**Obr. 11** Řez vrstvou GaN na safíru s LT mezivrstvou AlN (TEM snímek v jasném poli).

jeví homogenní a bez detailů. Vložený obrázek, který byl pořízen při větším zvětšení, ukazuje však drobné částice o velikosti několika nanometrů, které se jeví jako vnořené do homogenní struktury.

Odpovídající snímek RHEED v obrázku 10(b) ukazuje poněkud difuzní skvrny spolu s přezářením (halo), což odpovídá snímkům SEM. Předpokládá se, že mezivrstva AlN sestává s drobných krystalitů ve víceméně amorfni matrici. Po pěti minutách růstu, jak ukazuje snímek (2) v obr. 10(a), je vidět, že se vytvořilo mnoho drobných zploštělých hexagonálních pyramid (trapezoidálních krystalů). Pak dochází po určité dobu k dvojrozměrnému laterálnímu růstu, jak ukazuje snímek (3). Po jisté době, když vrstva GaN dosáhne určité tloušťky, kvazilaterální růst převládne, jak je vidět na snímku (4). Nakonec je celý substrát pokryt hladkou vrstvou GaN (snímek 5). Na snímku RHEED (5) z obrázku 10(b), získaném po pěti minutách růstu, jsou patrné bodové stopy naznačující, že ostrůvky GaN jsou trojrozměrné. S časem se tato struktura stává stále difuznější, protože povrch je plošší.

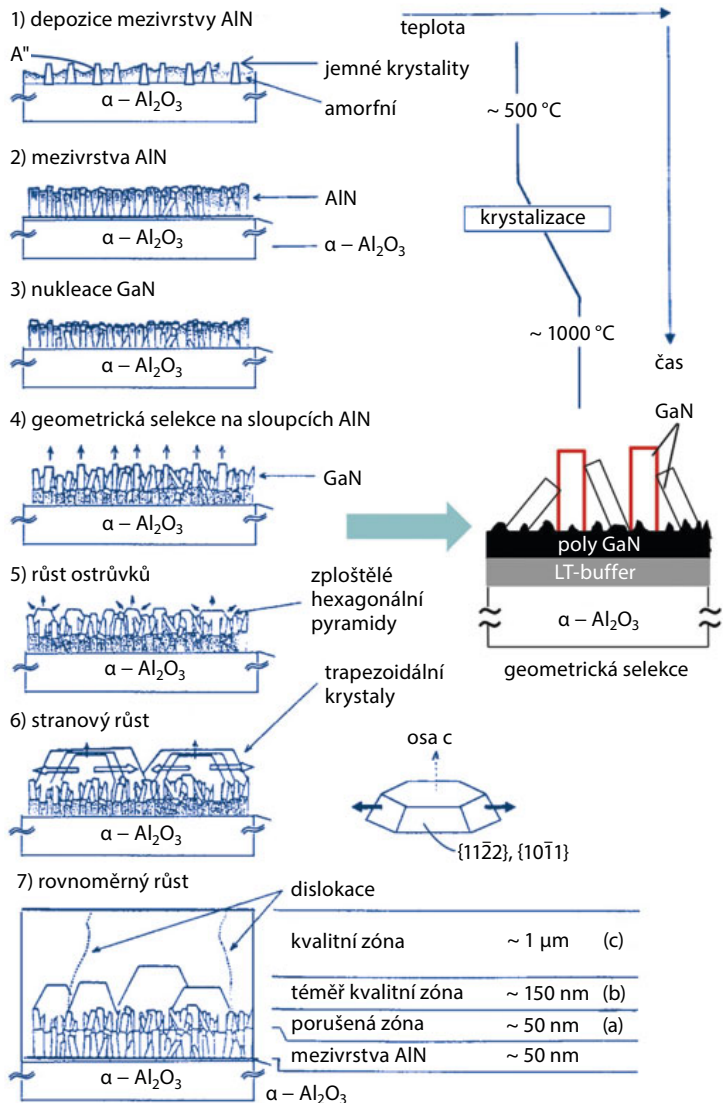
Obrázek 11 ukazuje snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) široké oblasti vrstvy GaN vypěstované s použitím mezivrstvy LT-AlN [21]. Je vidět že vrstva GaN se skládá ze tří zón s odlišnou mikrostrukturou. Zóna sousedící s AlN mezivrstvou má jemný kontrast pocházející od četných poruch. Tato zóna se tedy nazývá „porušená“ ( $Z_F$  - *faulted zone*) a její tloušťka asi 50 nm. Nad porušenou zónou je další zóna, která obsahuje velké množství trapezoidálních krystalů, odpovídajících plochým hexagonálním ostrůvkům Ga pozorovaných pomocí SEM, jak ukazuje snímek (3) z obrázku 10(a). Poněvadž hustota defektů v této zóně je mnohem nižší než v porušené zóně, nazýváme ji „téměř dobrou“ ( $Z_{ss}$  - *semi sound zone*) a její tloušťka je přibližně 150 nm. Horním zónám se říká „dobré zóny“ ( $Z_s$  - *sound zones*), protože



**Obr. 12** Řez vrstvou GaN na safíru s LT mezivrstvou AlN (TEM snímek v temném poli).

obsahují jen malé množství defektů. Hustota defektů v dobré zóně prudce klesá u vrstev GaN tlustších než asi 300 nm, což již odpovídá vysoce kvalitnímu homogennímu GaN.

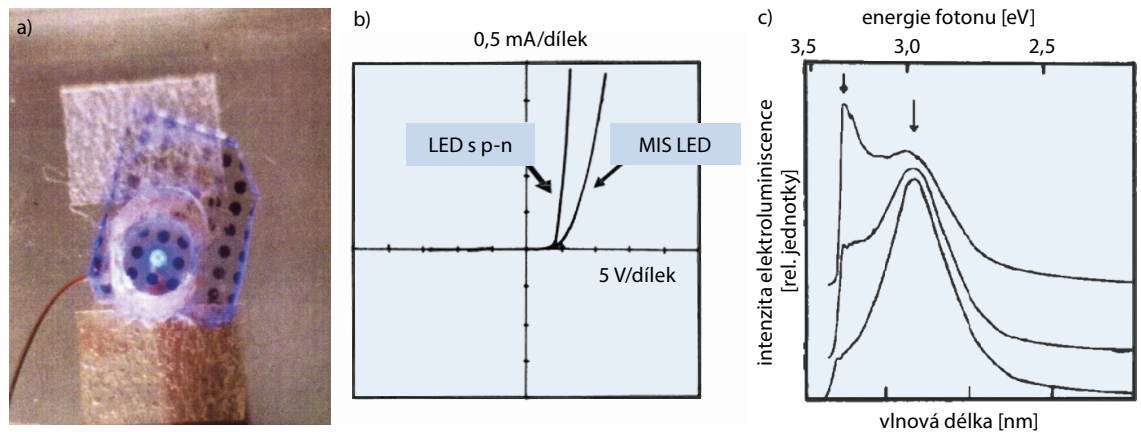
Na obrázku 12 je ukázán snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) v temném poli s poněkud větším zvětšením, aby se znázornila mikrostruktura vrstvy AlN a různé zóny ve vrstvě GaN. Kontrast v obrázku odhaluje, že vrstva AlN se skládá z jemných sloupcových krystalů, podobně jako u jinovatky. Průměr skvrn je řádu 10 nm, což odpovídá čelu sloupcových krystalů. Vrstva AlN má při teplotě depozice téměř amorfni strukturu, jak ukazuje obr. 10 (1).



**Obr. 13** Model růstu GaN na safíru s LT mezivrstvou za předpokladu „geometrické selekce“ jemných GaN krystalů.

Jakmile se však teplota zvyšuje, od nízkých hodnot při depozici AlN k teplotě epitaxního růstu GaN (přibližně 1 000 °C), dochází k uspořádávání (*regrowth*) pevné fáze a v AlN se tak vytváří jemná sloupcovitá struktura. Podobný kontrast je patrný i v porušené vrstvě GaN, což naznačuje, že tato vrstva je také tvořena sloupcovými krystalami. Je pravděpodobné, že každý sloupec GaN se vytvořil na špičce sloupcového krystalu AlN. Proto se předpokládá, že k vysoké hustotě nukleace GaN dochází díky mnohem vyšší hustotě sloupců AlN, jak ukazují obr. 13 1) až 3), ve srovnání s případem, kdy GaN roste přímo na safírovém substrátu, což znázorňuje obr. 8 (a).





**Obr. 14** a) Přechod p-n v modrých/UV LED (černé tečky). Elektrický proud prochází pouze tou diodou, která emituje modré světlo. b) Voltampérové charakteristiky LED s p-n přechodem (vlevo) a MIS LED (vpravo). c) Elektroluminiscenční spektra modré/UV LED s p-n přechodem v GaN.

Na obr. 13 je navržený model růstu vrstvy GaN na c-ploše safírového substrátu při použití mezivrstvy LT-AlN. Každý drobný krystalek GaN začíná růst podél osy  $c$ , čímž vzniká sloupcová struktura. V této fázi je každý sloupec mírně nakloněn nebo pootočen, aby absorboval velký rozdíl mřížkových konstant. To naznačuje, že dochází ke geometrické selekci [26] jemných krystalů GaN a sloupcové GaN krystaly se během dalšího růstu zvětšují, viz obr. 13 (4). Počet sloupců na růstové frontě postupně klesá a úměrně tomu se čelní plocha každého sloupce zvětšuje. Protože převládá jen ty sloupce, které rostou ve směru nejrychlejšího růstu, což je osa  $c$ , jsou nakonec všechny sloupce shodně orientovány, a to s osou  $c$  kolmo k ploše substrátu, jak ukazují šipky v obr. 13 (4), kde je znázorněn růstový model vrstvy GaN na safíru při použití mezivrstvy LT AlN. V porušené zóně se na horní ploše sloupcových krystalů vytvářejí trapezoidální ostrůvky, viz obr. 11. V této fázi jsou všechny sloupcové krystaly shodně orientovány podle osy  $c$  a tato orientace se přenáší do trapezoidálních ostrůvků, viz obr. 13 (5). Tyto ostrůvky přednostně narůstají, až zakryjí sousední malé ostrůvky a vytvoří „téměř dobrou“ zónu.

V následujících etapách dochází k laterálnímu růstu a splývání ostrůvků, viz snímky SEM (3) a (4) v obrázku 10(a). Trapezoidální krystaly rostou rychleji v bočním směru, jak ukazuje snímek (6) na obr. 13, protože rychlost růstu podél osy  $c$  je mnohem pomalejší. Tento laterální růst pokračuje, dokud ostrůvky zcela nesplynou a nevytvoří spojitou kompaktní vrstvu.

Protože krystalografická orientace všech ostrůvků je téměř stejná, vytvoří se hladká, dobře orientovaná vrstva GaN s nízkou hustotou defektů – viz obr. 8(b). Dochází pak k rovnoměrnému růstu dalších vrstev, čímž vznikne „dobrá“ zóna.

Naproti tomu v případě přímého růstu bez LT mezivrstvy se vytvářejí hexagonální sloupce GaN mnoha různých velikostí a výšek. Dochází proto k trojrozměrnému růstu (ve všech směrech), což vede k drsnému povrchu s mnoha děrami pronikajícími až k povrchu safírového substrátu, viz obr. 8(a). Zjistilo se, že optimální tloušťka deponované vrstvy AlN je přibližně 50 nm. Kdyby byla vrstva příliš tlustá (např. 150 nm), byla by vrstva GaN polykrystalická. A také kdyby teplota depozice mezivrstvy AlN byla blízká teplotě, při níž lze pěstovat krystal AlN, vykazoval by povrch GaN mnoho hexagonálních hrbolků [23].

### Objev GaN typu p a předvedení modré a ultrafialové LED s p-n přechodem

Po úspěšném zvládnutí kvality GaN jsme mohli začít pracovat na dopování typu p. Přes opakované snahy použít dopování zinkem na vysoce kvalitní vrstvy GaN pěstované s mezivrstvou LT-AlN jsme nedosáhli žádných úspěšných výsledků (i když se rezistivita vrstev zvýšila). V roce 1988 zjistil Amano, že intenzita luminiscence spojená se Zn výrazně vzrostla beze změny jejího spektrálního průběhu, když byla vysoce kvalitní vrstva ozářena svazkem elektronů o nízké energii (LEEBI – *Low Energy Electron Beam Irradiation*) při laboratorních a nižších teplotách [27]. Měli jsme podezření, že došlo ke změně Fermiho hladiny vzorku, což by případně vedlo k posuvu směrem k typu p. Vzorek však žádnou vodivost typu p nevykazoval. Pak jsme si uvědomili, že Mg by mohl být mělkým akceptorem než Zn, protože rozdíl v elektro-negativitě mezi Mg a Ga je menší než mezi Zn a Ga [28]. Na počátku roku 1989 provedl doktorand Masahiro Kito Mg dopování vysoce kvalitního GaN vypěstovaného pomocí technologie LT mezivrstvy. Jako prekurzor dopování byl použit bis-cyklopentadienyl hořčíku ( $CP_2Mg$ ) nebo methyl- $CP_2Mg$  ( $MCP_2Mg$ ) [29, 30].

Pak jsme vzorek upravili metodou LEEBI a zjistili, že modrá luminiscence spojená s Mg se výrazně zvýšila, přičemž spektrální závislost zůstala nezměněna, a že vzorek se přeměnil na krystal typu p s nízkou rezistivitou, jak potvrdila měření Hallova jevu [2] a později také metodou EBIC (*Electron Beam Induced Current*) [31].

*Bezprostředně potom jsme vyrobili vysoce účinnou modrou a UV LED s nadějnou voltampérovou charakteristikou. To bylo demonstrováno v roce 1989 jako první taková součástka na světě [2] (obr. 14(a, b)). Tato dioda vykazovala emisi modrého světla při nízké injekci proudu a dodatečnou UV emisi při vyšší injekci [31] (obr. 14(c)).*

Jako možný mechanismus efektu LEEBI jsme navrhli model „coulombovské exploze“ [32]. V tomto modelu generuje excitace elektronovým svazkem mnoho volných elektronů a děr (tj. coulombovskou explozi), která stimuluje porušení vazeb Mg-H a vytvoří aktivní Mg jako akceptorovou příměs. Platnost tohoto mechanismu byla později potvrzena badateli na Illinoiské univerzitě [33] a zjistilo se také, že k němu dochází i při nízkých teplotách [23, 33].

V roce 1992 S. Nakamura a jeho skupina připravili GaN typu p tepelným zpracováním (žíháním) na 400 °C v atmosféře bez vodíku spíše, než elektronovým ozáře-



ním GaN dopovaného Mg s použitím  $CP_2Mg$ . Vysvětlilo se, že Mg se pasivuje tvorbou komplexu  $MgH$  [34]. K realizaci nitridů typu p je proto podstatné aktivovat akceptor Mg uvolněním vodíku [35]. Vskutku – v nitridech pěstovaných metodou MOVPE je vysoká koncentrace vodíkových atomů. Je však třeba poznamenat, že koncentrace reziduálních donorů musí být drasticky snížena dříve, než se vyřeší problémy spojené s vodíkovou pasivací akceptorů [36], což je také dobře známým problémem i u sloučenin typu III-V a u Si.

*Tyto výsledky zřetelně ukazují, že zlepšování kvality krystalů pomocí technologie nízkoteplotní mezivrstvy, dopování Mg a jeho aktivaci jsou klíčové kroky k vývoji vodivosti typu p v nitridech s širokým zakázaným pásem.*

Později jsme jako první pokračovali na vývoji nitridových slitin typu p: p-AlGaN v letech 1991–92 [37] a p-GaInN v roce 1995 [38].

### Řízení vodivosti GaN typu p a nitridových slitin

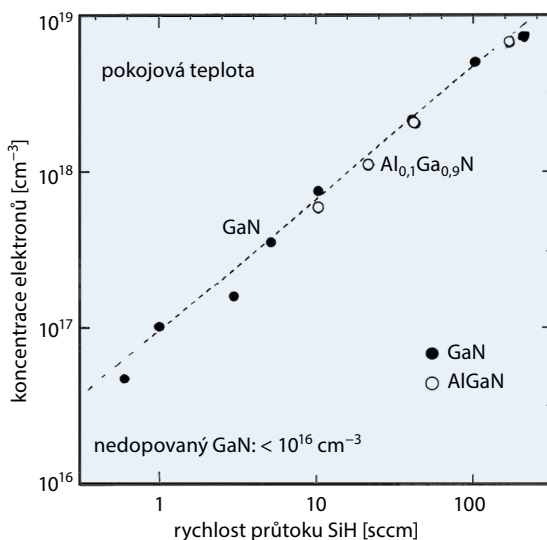
Kontrola nad elektrickou vodivostí GaN typu n pěstovaného bez LT mezivrstvy byla docela obtížná, a to pro vysokou reziduální koncentraci donorů vyšší než  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Na druhé straně, když se použilo mezivrstvy LT AlN, klesla vodivost GaN typu n na extrémně nízké hodnoty vzhledem k drastickému snížení reziduální koncentrace donorů. Kontrola nad vodivostí typu n je mimořádně nezbytná pro mnoho typů součástek založených na nitridech. V roce 1990 se nám podařilo regulovat vodivost GaN typu n [3] (a AlGaN v roce 1991 [39]) v rozsahu asi dvou řádů, s využitím dopování křemíkem pomocí  $SiH_4$ , viz obr. 15. Vysoká kvalita krystalů byla opět udržována pomocí technologie LT mezivrstvy.

*Tato metoda řízení vodivosti se nyní těší širokému využití v celosvětovém měřítku.*

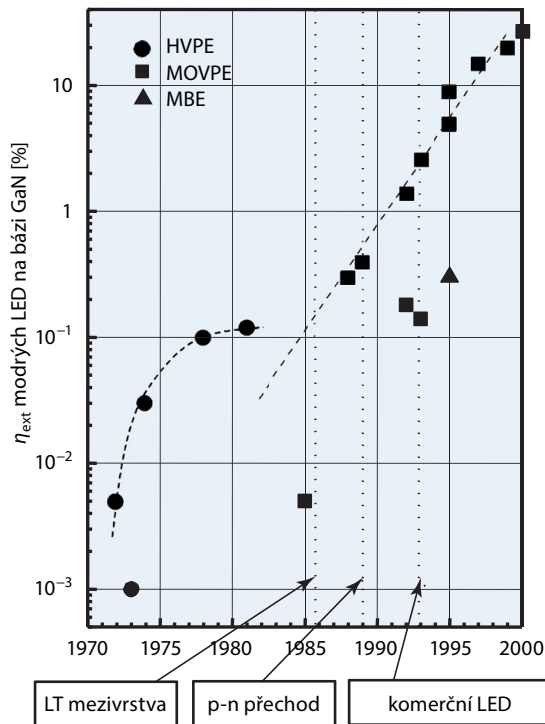
*Řízení vodivosti vysoce kvalitního GaN a nitridových slitin typu p i typu n umožnilo použít heterostruktuury a mnohonásobné kvantové jámy (MQW – Multiple Quantum Wells) pro účinnější světlo emitující struktury založené na přechodu p-n.*

### Stručná historie modrých LED na bázi nitridů

V roce 1992 jsme zlepšili vnější kvantovou účinnost modrých/UV LED na 1,5% (účinnost výkonové kon-



**Obr. 15** Závislost koncentrace elektronů v GaN (●) a AlGaN (○) na průtoku  $SiH_4$ .



**Obr. 16** Chronologický vývoj vnější kvantové účinnosti  $\eta_{ext}$  modrých LED na bázi GaN (1971–2000).

verze vyšší než 1%) využitím dvojité heterostruktuury AlGaIn/GaN [40]. V roce 1994 pak odstartovala výroba první komerční modré LED s dvojitou heterostrukturou a vnější kvantovou účinností 2,7% [41]. V roce 1992 jsme také vyvinuli první ultrafialovou LED na bázi dvojité heterostruktuury p-AlGaIn/GaN/n-AlGaIn s výstupním výkonem několika mW při pokojové teplotě [42].

Chronologický vývoj vnější kvantové účinnosti –  $\eta_{ext}$  – modré LED na bázi nitridů mezi lety 1971 a 2000 je ukázán na obrázku 16 [43]. Je zřejmé, že hodnota  $\eta_{ext}$  byla poměrně konstantní, přibližně 0,1%, než došlo k průlomovému vývoji popsanému v tomto článku. Brzy po úspěchu s pěstováním vysoce kvalitních nitridových krystalů, což vyústilo ve svítivou diodu s přechodem p-n [2], začala účinnost strmě růst. Ke zlepšení emisní účinnosti modrých LED a pro konstrukci ultrafialových diod je podstatné užití slitiny GaInAl jako aktivní vrstvy. První úspěšná příprava monokrystalů slitiny GaInN byla oznámena v letech 1989–1991 [44, 45]. Ačkoli byla brzy nato využita jako aktivní vrstva modrých LED s dvojitou heterostrukturou, v důsledku nízké kvality GaInN fungovaly součástky prostřednictvím emise z donor-akceptorových párů spíše než emise z hrany pásu. Pěstování vysoce kvalitních kvantových jam (QW) GaInN/GaN [46] a mnohonásobných kvantových jam (MQW) [47], jež vykazují zřetelnou emisi z hrany pásu, které jsou dnes běžně používány jako aktivní vrstva v modrých LED, bylo poprvé publikováno v roce 1995. M. Yamada a kol. zveřejnili informaci, že modré svítivé diody využívající takových vysoce kvalitních MQW na bázi GaInN/GaN dosahují účinnosti  $\eta_{ext}$  vyšší než 36% [48]. Byly využity jako excitační zdroj pro žlutý luminofor v bílých LED [49, 50].

### Vývoj LED a dalších součástek na bázi nitridů

V roce 1999 jsme také úspěšně dosáhli stimulované emise v UV oboru při pokojové teplotě pomocí optické excitace o výkonu, který byl o řád nižší, než bylo dosud nutné [51], a ukázali, že kvalita GaN je opravdu

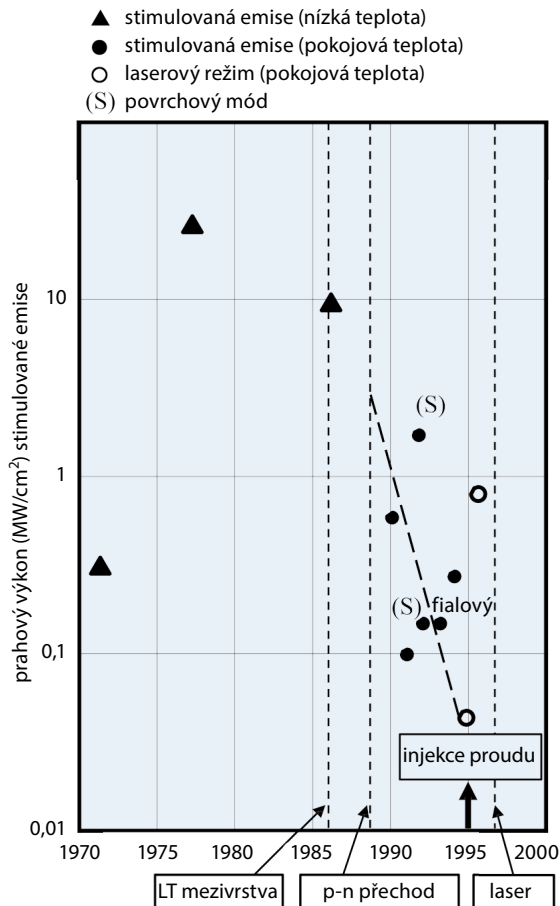
» Ke zlepšení emisní účinnosti modrých LED a pro konstrukci UV diod je podstatné užití slitiny GaInAl jako aktivní vrstvy. «

Nobelova cena  
za fyziku 2014





» To podnítilo celosvětové úsilí o vypěstování krystalů umožňujících vyrobit účinnější emitory světelného záření. «



**Obr. 17** Chronologický vývoj prahového výkonu emise stimulované optickým čerpáním (před r. 1995) a proudovou injekcí (po r. 1995) nitridů (1971–2000).

tak vysoká, jak jsme již referovali dříve. Obrázek 17 [42, 43] ukazuje, jak se v průběhu let vyvíjel prahový výkon  $P_{th}$  pro stimulovanou emisi z nitridů. Před rokem 1986 se dařilo dosáhnout stimulované emise optickou excitací pouze při nízkých teplotách, a hodnota  $P_{th}$  byla velmi vysoká. Navrhli jsme, že významné snížení hodnoty  $P_{th}$  by bylo možné pomocí dvojitých heterostruktur (DH) nebo tzv. SCH (Separate Confinement Heterostructure), v nichž se pro lepší lokalizaci světla na aktivní oblast používají další dvě vrstvy s nižším indexem lomu, jež hraničí s dosavadními třemi vrstvami. To je způsobeno skutečností, že index lomu nitridového systému klesá s klesající šířkou zakázaného pásu [52]. V analogii s nárůstem účinnosti modrých LED zázorněným na obrázku 16, začal  $P_{th}$  exponenciálně klesat okamžitě po výrazném zlepšení krystalové kvality nitridů, jak je popsáno v předchozím oddílu. Optimalizací heterostruktury jsme mezi rokem 1990 a 1995 dosáhli nového rekordu v nejnižší hodnotě  $P_{th}$ .

V roce 1995 jsme zjistili, že emise z hrany pásu u GaIn/GaN MQW s šířkou jam menší než 3 nm, což přibližně odpovídá Bohrovu poloměru pro excitony nebo elektrony v GaN, je o tři řády vyšší než pro GaInN s širokou kvantovou jámou, jak ukazuje obr. 18 [53]. V roce 1997 byl tento jev kvalitativně připisován potlačení „kvantově uvězněného“ Starkova jevu (QCSE – Quantum Confined Stark Effect) [54, 55] v tak úzkých jámách. QCSE je způsoben přítomností silného piezoelektrického pole [54] v jámě GaInN, jehož velikost je asi 1 MV/cm při molárním zlomku InN o hodnotě 0,1. Volbou takové úzké kvantové jámy za aktivní vrstvu se nám podařilo demonstrovat první stimulovanou emi-

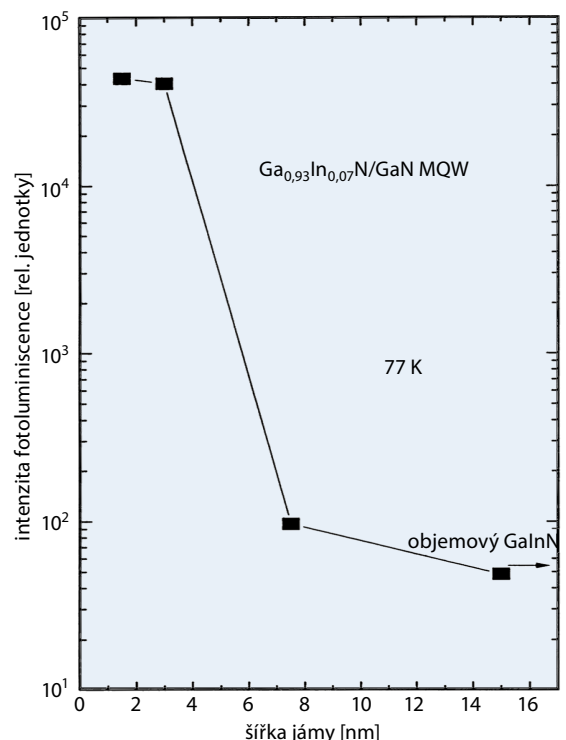
si na vlnové délce 388 nm ze součástky GaInN/GaN s kvantovou jámou šířky 2,5 nm v pulzním režimu injekce při pokojové teplotě, viz obr. 19 [56].

Krátce nato skupina v Nichia Corporation oznámila zřetelnou pulzní laserovou činnost na vlnové délce 405 nm při použití aktivní vrstvy složené z úzkých kvantových jam [57]. Nám se podařilo dosáhnout laserových oscilací u diody s jednou kvantovou jámou na vlnové délce 376 nm v roce 1996 [58] a 350,9 nm v roce 2004 [59], což byly v té době nejkratší vlnové délky. První kontinuální činnost modrofialové LED na vlnové délce 405 nm byla ohlášena v roce 1996 [60] a takové součástky byly později upraveny jako světelné zdroje pro digitální diskové systémy o vysoké hustotě. V roce 2000 jsme vyvinuli vysoce citlivý UV senzor neaktivní na sluneční světlo s nízkým temným proudem [61] a v roce 2006 tranzistor typu FET (Field Effect Transistor) na bázi heterostruktury AlGaIn/GaN s nízkým provozním odporem a vysokým poměrem „zapnuto-vypnuto“ (on-off) [62].

S ohledem na kvantové efekty v nitridovém systému jsme v roce 1991 ověřili kvantový rozměrový jev, a také piezoelektrický a Starkův jev v roce 1997 [54], jak je popsáno výše. V roce 2000 [64] Tetsuya Takeuchi a kol. stanovili teoretickou závislost piezoelektrického pole na orientaci a ukázali na existenci nepolárních a semipolárních rovin v krystalech nitridů (viz obr. 20). To podnítilo celosvětové úsilí o vypěstování takových krystalů, aby bylo možné vyrobit účinnější emitory světelného záření, jako např. zelené a žlutozelené svítivé diody [65], vysokovýkonné modré diody [66] a vysokovýkonné zelené diody [67].

## Souhrn a budoucí očekávání

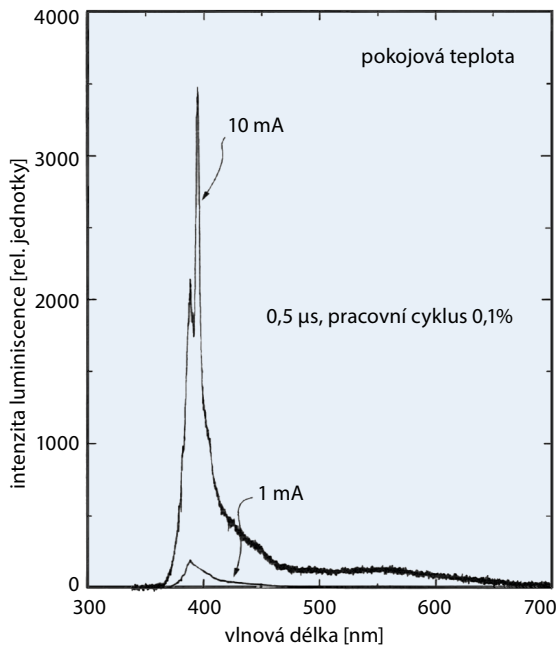
Příprava vysoce kvalitních monokrystalů GaN a příbuzných slitin polovodičové kvality, realizace GaN typu p o nízké rezistivitě a řízení vodivosti v nitridech typu n jsou výsledky velmi významné pro praxi a do roku 1991 byly již všechny části této skládky na svém místě. Pozoruhodné výsledky výzkumu



**Obr. 18** Závislost intenzity fotoluminiscence kvantových jam GaInN/GaN na šířce jámy.

Nobelova cena  
za fyziku 2014





**Obr. 19** Spektrum stimulované emise součástky s kvantovou jámou, GaInN/GaN QW, při pulzní injekci proudu za pokojové teploty.

materiálů a součástek na bázi GaN, dosažené na přelomu osmdesátých a devadesátých let minulého století, neušly pozornosti mnoha badatelů po celém světě, kteří se začali angažovat ve výzkumu tohoto oboru. Mnoho prací souvisejících s LED a LD na bázi GaN bylo publikováno v odborné literatuře a diskutováno na mezinárodních konferencích. Výzkum nitridů se stal jedním z nejvíce vzrušujících témat na světě.

Vraťme se k obrázku 3, který ukazuje roční počty publikací (podle INSPEC) s klíčovým slovem GaN a připomíná významné události z historie výzkumu GaN na celém světě. Události jsou označeny rokem, kdy k nim došlo. Jak je vidět, v roce 1969 to byly jen čtyři články, ale v roce 1975 už jich bylo 34, díky inspiraci prvním monokrystalem GaN [11], první MIS LED [12] a stimulované emisi z GaN při teplotě 2 K [13] (perioda A).

Počet publikací pak klesal až do roku 1985, což ukazuje na stagnaci výzkumné aktivity týkající se GaN (perioda B), protože výzkum narazil na problémy s přípravou vysoce kvalitních krystalů GaN a jejich dopováním na typ p. Jakmile se nám však podařilo připravit monokrystaly GaN vynikající kvality (1986) a vytvořit modrou/UV LED s p-n přechodem (1989), začal počet publikovaných článků stoupat. Po krátké inkubační periodě (C) exponenciálně narůstal až na 60 v roce 1991, 370 v roce 1995, 1 200 v roce 1997, a na 2 040 v roce 2000 (perioda D).

V současnosti nám výše zmíněné inovace modrých LED umožňují doplnit pomocí polovodičů všechny tři primární barvy světla. Modré a zelené LED spolu s existujícími červenými LED vedou k vývoji barevných displejů, dopravních a signálních světél a specializovaných aplikací založených výhradně na polovodičích. Bílé LED, tvořené kombinací modrých LED se žlutým luminoforem, jsou dvakrát účinnější než fluorescenční lampy a jsou nyní používány v televizních přijímačích, mobilních telefonech, počítačových displejích i v běžných osvětlovacích systémech. Očekává se, že bílé a ultrafialové LED budou využívány v biologických a lékařských aplikacích, např. při sterilizaci, mikroskopické diagnostice a v léčebných po-

stupech. Modré LED spolu s existujícími červenými se také využívají jako zdroje osvětlení v zemědělství. Osvětlení pomocí LED lamp založených na GaN napájených elektrinou ze solární baterie může být v provozu mnoho hodin a může být využito na takových místech na Zemi, kde nejsou jiné zdroje elektriny k dispozici.

Laserové diody (LD) na bázi nitridů se používají ke čtení a záznamu dat v systémech využívajících optické disky. Předpokládá se, že v kombinaci se stávajícími červenými laserovými diodami povedou modré a zelené LD na bázi GaN k využití v miniprojektorech.

Nitridové polovodiče III. skupiny na bázi GaN jsou také slibnými kandidáty na vysokorychlostní a vysokovýkonné elektronické součástky, a to vzhledem k jejich vysokým rychlostem elektronové saturace a vysokému napětí průrazu (*breakdown*). Takové součástky jsou důležité v průmyslu mobilních telekomunikací, při úsporách energie ve vlacích a automobilech, ale také pro domácí aplikace, jako jsou klimatizace a ledničky.

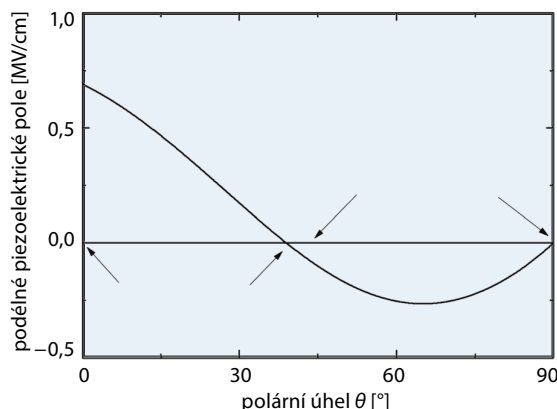
Všechny tyto součástky založené na nitridech jsou odolné proti drsnému prostředí, umožňují významnou úsporu elektrické energie a jsou cestou k vyloučení použití nebezpečných materiálů. Použití součástek na bázi nitridů bude jedním z nejmocnějších nástrojů v boji proti globálnímu oteplování.

#### Poděkování

Autor by rád vyjádřil své upřímné ocenění svým mnoha spolupracovníkům. Především mezi ně patří M. Hashimoto, Y. Ohki, Y. Toyoda, M. Ohshima, N. Mazda, H. Kobayashi a M. Matsuki z Výzkumného ústavu Matsushita v Tokiu (*Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.*), mnoho studentů a kolegů: N. Sawaki, K. Hiramatsu, Y. Koide, H. Amano, M. Kito a H. Murakami z Nagojské univerzity, M. Iwaya z Meijo University a B. Monemar z *Linköping/Lund university*, za jejich významné příspěvky k tomuto výzkumu.

Zvláštní dík náleží také *Toyoda Gosei Company Ltd.*, *Toyota Central Research Laboratory* a *Japan Science and Technology Agency* za jejich spolupráci při vývoji a výrobě modrých LED na bázi GaN a příbuzných materiálů.

Tato práce získala finanční podporu od tehdejšího japonského Ministerstva průmyslu a mezinárodního obchodu (*Ministry of International Trade and Industry, Japan*), japonského Ministerstva školství, kultury, sportu, vědy a techniky (*Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan*) a Japonské společnosti pro podporu vědy (*Japan Society for Promotion of Science*).



**Obr. 20** Vypočtené podélné piezoelektrické pole v napjatém Ga<sub>0,9</sub>In<sub>0,1</sub>N na GaN v závislosti na polárním úhlu odklonu od směru (0001).

» Výzkum nitridů se zařadil mezi nejvíce vzrušující výzkumná témata. «

Nobelova cena  
za fyziku 2014





Isamu Akasaki při své nobelovské přednášce „Fascinující cesty za modrým světlem“ v Aule Magně Stockholmské univerzity, 8. prosince 2014.

Na závěr by autor rád poděkoval Nobelově nadaci a členům Královské švédské akademie věd za ocenění jejich „vynálezu účinných modrých svítivých diod, které umožnily vývoj jasných a úsporných zdrojů bílého světla“.

Přeložil *Ivan Gregora*

## Literatura

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [2] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [3] H. Amano, I. Akasaki: Ext. Abstr. Mat. Res. Soc. (EA-21), 165 (1990).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- [5] N. Holonyak Jr., S. F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett. **1**, 82 (1962).
- [6] R. A. Logan, H. G. White, W. Wiegman: Appl. Phys. Lett. **13**, 139 (1968).
- [7] H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki, T. Tanaka: IEEE Trans. Electron Devices, **ED-24**, 958 (1977).
- [8] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, M. A. Haase: Appl. Phys. Lett. **57**, 2127 (1990).
- [9] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng: Appl. Phys. Lett. **59**, 1272 (1991).
- [10] I. Akasaki, M. Hashimoto: Solid State Commun. **5**, 851 (1967).
- [11] H. P. Maruska, J. J. Tietjen: Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [12] J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser: RCA Review **32**, 383 (1971).
- [13] R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, R. B. Zetterstrom: Appl. Phys. Lett. **19**, 5 (1971).
- [14] Například E. Ejder: Physica Status Solidi, **A6**, 445 (1971).
- [15] Například B. Monemar: Phys. Rev. **B10**, 676 (1974).
- [16] G. Mandel: Phys. Rev., **134**, A1073 (1964).
- [17] Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayasi, I. Akasaki: Inst. Phys. Conf. Ser. **63**, 479 (1981).
- [18] I. Akasaki, H. Amano: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 9001 (2006); I. Akasaki, H. Amano: Erratum [Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 9001]: Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 3781 (2008).
- [19] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **118**, 1864 (1971).
- [20] I. Akasaki, N. Sawaki: Jpn. Patent 1,708,203 (appl:1985.11.18), U. S. Patent 4,855,249, a také K. Manabe, H. Kato, I. Akasaki, K. Hiramatsu, H. Amano: Jpn. Patent 3,026,087 (appl:1989.3.1), U. S. Patent 5,122,845 etc.
- [21] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, K. Oki: J. Crystal Growth **115**, 628 (1991).
- [22] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki: J. Crystal Growth **98**, 209 (1989).
- [23] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, N. Sawaki: Thin Solid Films **163**, 415 (1988).
- [24] B. Monemar, J. P. Bergman, I. A. Buyanova, W. Li, H. Amano, I. Akasaki: MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **1**, Art. 2 (1996).
- [25] S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
- [26] A. A. Chernov: „Modern Crystallography III, Crystal Growth“, Springer series in Solid-State Science, vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1984, s. 64.
- [27] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, Y. Ishii: Journal of Luminescence **40/41**, 121 (1988).
- [28] J. C. Phillips: *Bonds and Bands in Semiconductors*. Academic Press, New York and London 1973.
- [29] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki: Electrochem. Soc. 175th Meeting (SOTAPOCS-X) 673-SOA, 1989.
- [30] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki: J. Electrochem. Soc. **137**, 1639 (1990).
- [31] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu: J. Luminescence **48/49**, 666 (1991).
- [32] T. A. Carlson, R. M. White: J. Chem. Phys. **44**, 4510 (1966).
- [33] X. Li, J. J. Coleman: Appl. Phys. Lett. **69**, 1605 (1996).
- [34] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
- [35] J. A. Van Vechten, J. D. Horning, B. Goldenberg: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3662 (1992).
- [36] „Hydrogen in Semiconductors II“, ed. by N. H. Nickel, in: *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 61, Academic Press, San Diego 1999.
- [37] I. Akasaki, H. Amano: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **242**, 383 (1992).
- [38] S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **66**, 9, 1112 (1995).
- [39] H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I. Akasaki: J. Crystal Growth **115**, 648 (1991).
- [40] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, K. Manabe: Inst. Phys. Conf. Ser. **129**, 851 (1992).
- [41] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh: Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [42] I. Akasaki, H. Amano: Ext. Abstr. 24<sup>th</sup> Int. Conf. Solid State Devices and Mater. S. 327, 1992.
- [43] I. Akasaki, H. Amano: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- [44] T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, O. Otomo: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1334 (1989).
- [45] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsumi: Appl. Phys. Lett. **59**, 2251 (1991).
- [46] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
- [47] H. Amano, I. Akasaki: Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices and Materials. **V-7**, 683, 1995.
- [48] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1431 (2002).
- [49] K. Bando, K. Sakano, Y. Nobuchi, Y. Shimizu: Journal of Light and Visual Environment **22**, 2 (1998).
- [50] Y. Shimizu, A. Banno: Jpn. Pat. 2,927,279 (1999) Light-emitting diode [in Japanese].
- [51] H. Amano, T. Asahi, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2, L205 (1990).
- [52] I. Akasaki, H. Amano: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **339**, 443 (1994).
- [53] I. Akasaki, H. Amano, I. Suemune: Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 7 (1996).
- [54] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2, 4A, L382 (1997).
- [55] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **73**, 1691 (1998).
- [56] I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 11B, L1517 (1995).
- [57] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1B, L74 (1996).
- [58] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano: Electronics Letters **32**, 12, 1105 (1996).
- [59] K. Iida, T. Kawashima, A. Miyazaki, H. Kasugai, S. Mishima, A. Honshio, Y. Miyake, M. Iwaya, H. Amano, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4A, L499 (2004).
- [60] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku: Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996).
- [61] C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 2, 5A, L387 (2000).
- [62] T. Fujii, N. Tsuyukuchi, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 39, L1048 (2006).
- [63] K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 9A, 1924 (1991).
- [64] T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 413 (2000).
- [65] S. Yamamoto, Y. Zhao, C. C. Pan, R. B. Chung, K. Fujito, J. Sonoda, S. P. DenBaars, S. Nakamura: Appl. Phys. Exp. **3**, 122102 (2010).
- [66] Y. Zhao, S. Tanaka, C.-C. Pan, K. Fujito, D. Feezell, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura: Appl. Phys. Exp. **4**, 082104 (2011).
- [67] S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tsai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda: Appl. Phys. Exp. **5**, 082102 (2012).

Nobelova cena  
za fyziku 2014

