

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Blått ljus, GaN, och varför priset inte kom till Finland – Nobelpriset i fysik 2014

Kai Nordlund
18.12.2014





Press Release

7 October 2014

The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the Nobel Prize in Physics for 2014 to

Isamu Akasaki

Meijo University, Nagoya, Japan and Nagoya University, Japan

Hiroshi Amano

Nagoya University, Japan

and

Shuji Nakamura

University of California, Santa Barbara, CA, USA

“for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources”



Innehåll

- Bakgrund
 - Ljus från halvledarmaterial
 - Rött, grönt och varför det blåa var det svåra
 - ZnSe vs. GaN: varför priset inte kom till Finland

- GaN-revolutionen: Nakamuras fula material som fungerar!

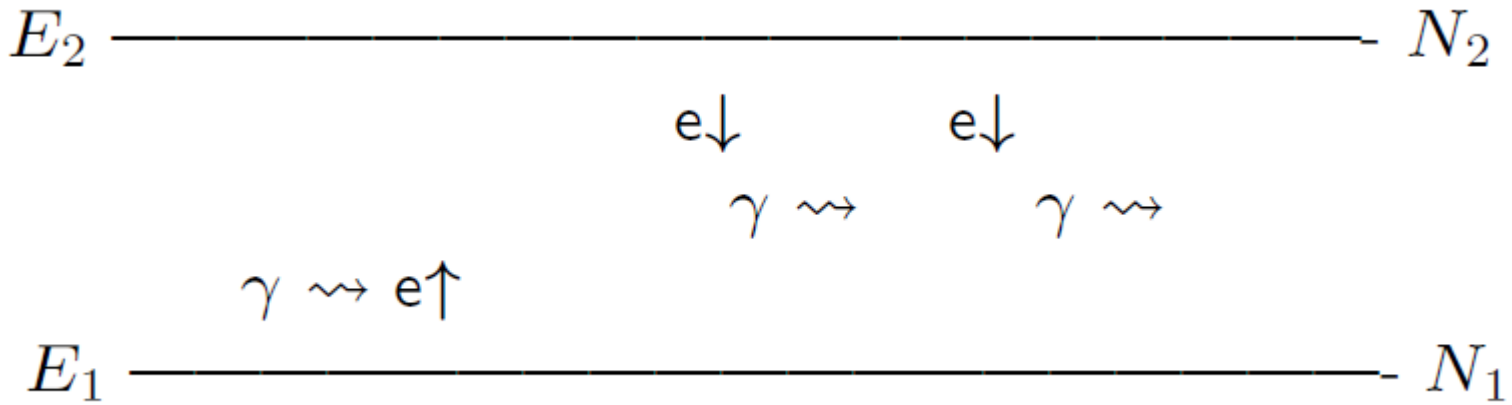
- Blåa och vita dioder och lampor.

- Personerna bakom
uppäckten: Akasaki, Amano, och Nakamura



En lasers funktionsprincip

- En lasers funktionsprincip (från kursen i termofysik):

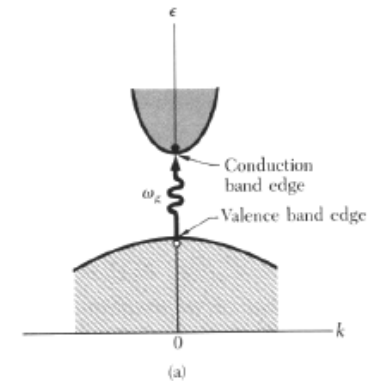
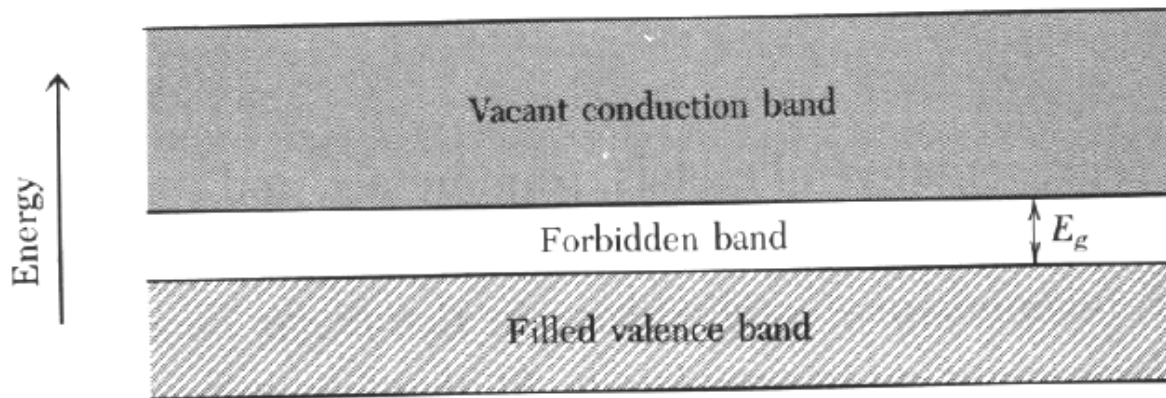


- En elektron absorberas, två emitteras i fas => laser
- Problem: hur får man två elektroner upp till nivån E_2 ?
 - I gasfaslasrar: “optisk pumpning” till högre nivå



Halvledare och bandgap

- En halvledare definieras av att det finns ett område där det inte kan finnas några elektroner, ett **bandgap**

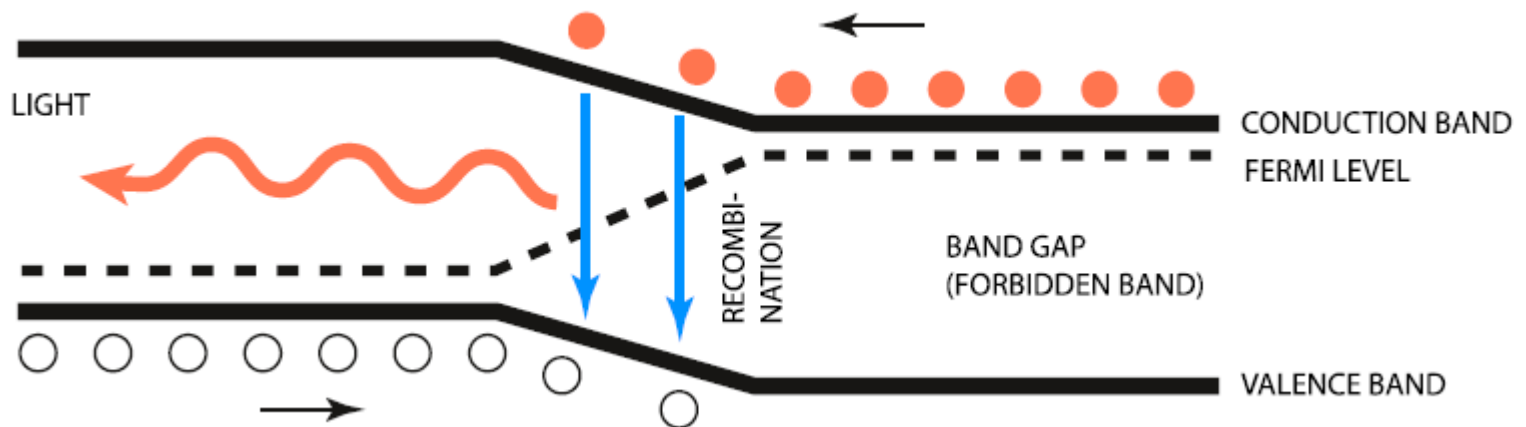


- Detta ger ett naturligt samband till lasrar: om man får elektroner upp till ledningsbandet, kan de bara komma ner med ett hopp över hela bandgapet. Då emitteras en foton med energin E_g
 - Egentligen $\geq E_g$ för att bandena har en inre struktur



Hur få elektroner upp över bandgapet?

- Halvledare har i princip samma problem som gaser: man skall få upp elektronerna till ledningsbandet
- Det finns en elegant lösning: sätt två lite olika halvledare bredvid varandra!
- Då förskjuts nivåerna från varandra, och elektroner tenderar att diffundera från ena sidan till andra: rekombination emellan!
 - Ljusemission då elektronen faller ner (rekombineras med hål)





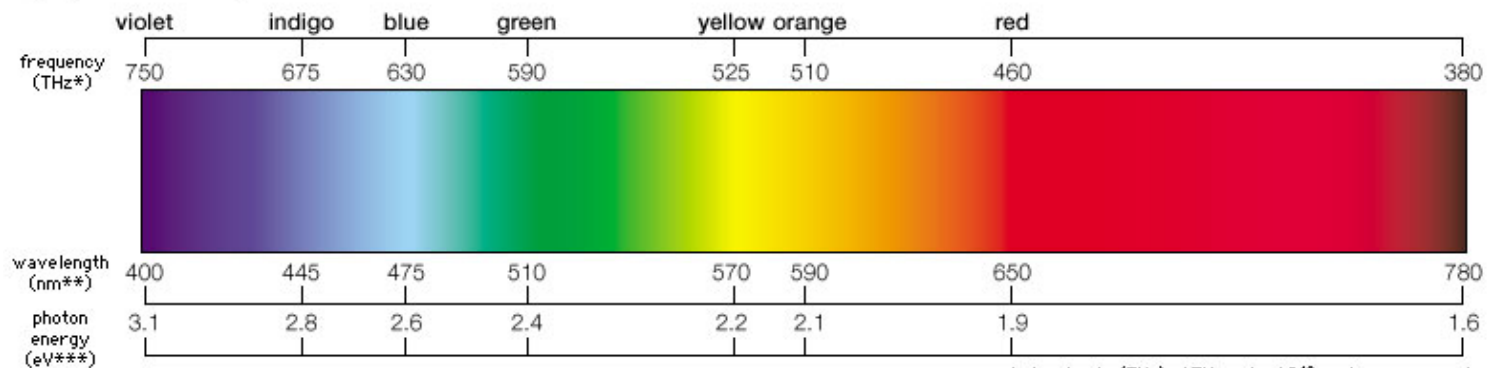
Ljusets färg

- Grundläggande kvantmekaniska ekvationer ger direkt ljusets våglängd:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

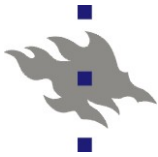
- Jämförelse med elektronmagnetiska spektret ger färgen

Light, the visible spectrum



* In terahertz (THz); 1THz = 1×10^{12} cycles per second.
** In nanometres (nm); 1nm = 1×10^{-9} metre.
*** In electron volts (eV).

© 2006 Encyclopædia Britannica, Inc.



Vilka halvledare finns det?

- En tabell från en standard-lärobok (Ashcroft-Mermin, 1970):
 - Notera: nästan inget gap > 3.0, bara ZnS. GaN inte med

Crystal	Gap	E_g , eV		Crystal	Gap	E_g , eV							
		0 K	300 K			0 K	300 K						
Diamond	<i>i</i>	5.4		HgTe ^a	<i>d</i>	-0.30							
Si	<i>i</i>	1.17	1.11	PbS	<i>d</i>	0.286	0.34-0.3'						
Ge	<i>i</i>	<p>Light, the visible spectrum</p> <p>frequency (THz*) 750 675 630 590 525 510 460 380</p> <p>wavelength (nm**) 400 445 475 510 570 590 650 780</p> <p>photon energy (eV***) 3.1 2.8 2.6 2.4 2.2 2.1 1.9 1.6</p>											
α Sn	<i>d</i>												
InSb	<i>d</i>												
InAs	<i>d</i>												
InP	<i>d</i>												
GaP	<i>i</i>												
GaAs	<i>d</i>												
GaSb	<i>d</i>												
AlSb	<i>i</i>												
SiC(hex)	<i>i</i>							3.0	—	AgI		—	2.8
Te	<i>d</i>							0.33	—	Cu ₂ O	<i>d</i>	2.172	—
ZnSb								0.56	0.56	TiO ₂		3.03	—

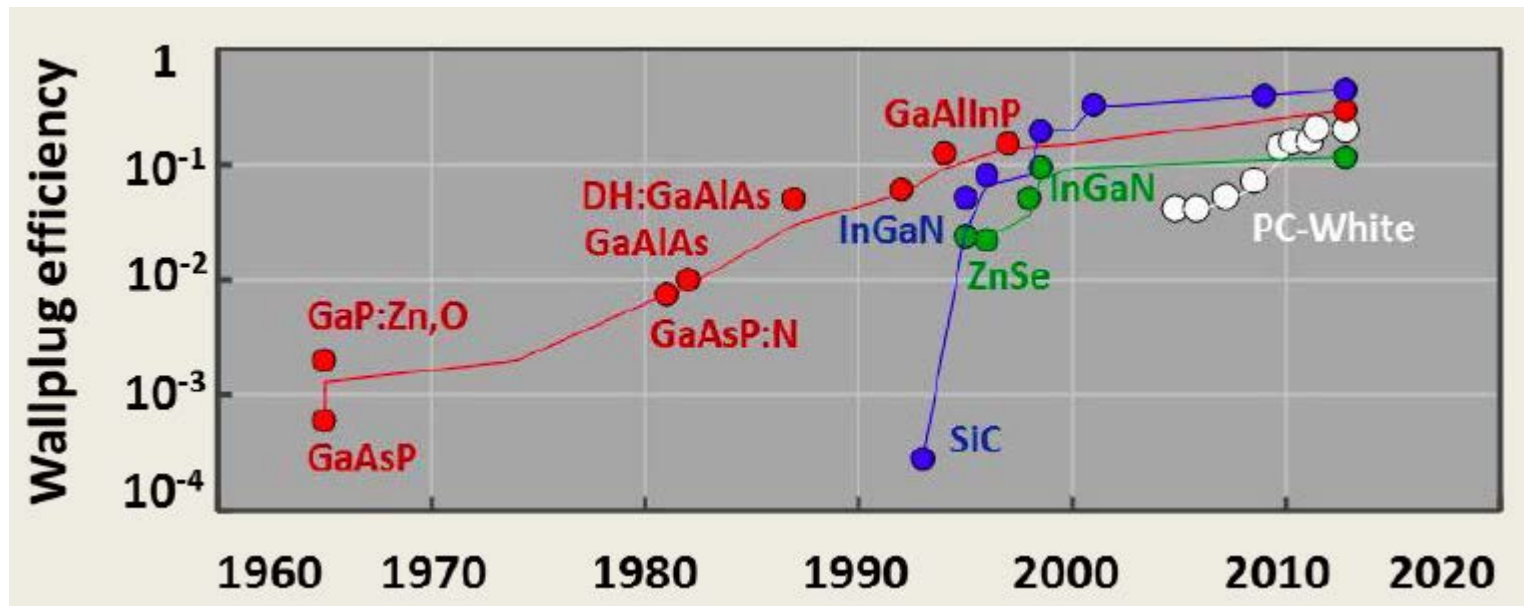
* In terahertz (THz); 1THz = 1×10^{12} cycles per second.
 ** In nanometres (nm); 1nm = 1×10^{-9} metre.
 *** In electron volts (eV).

© 2006 Encyclopædia Britannica, Inc.



Historiska utvecklingen av färg från lysdioder

- Det fanns alltså en massa alternativ till att få rött och grönt ljus, och därmed var det inte överraskande att sådana kom först: GaAs och GaP-baserade röda och gröna dioder och lasrar var på marknaden redan på 1960-talet
- Historisk utveckling av kommersiella LED's:





Problemet med det blåa ljuset och GaN

- För blått ljus, med energi kring 3 eV, fanns det alltså mycket få alternativ, och det visade sig svårt att göra dem
 - Därmed också vitt (summan blått+rött+grönt) svårt att få
- 1. GaN var nog ett känt material, men det var mycket svårt att göra goda kristaller från det
- 2. All halvledarteori baserar sig på antagandet om att man har en perfekt kristall som startmaterial, och dåliga kristaller antingen är ineffektiva som ljusemitters, eller tenderar att brinna sönder
- 1+ 2 => ingen tänkte på en lång tid på att göra något med GaN

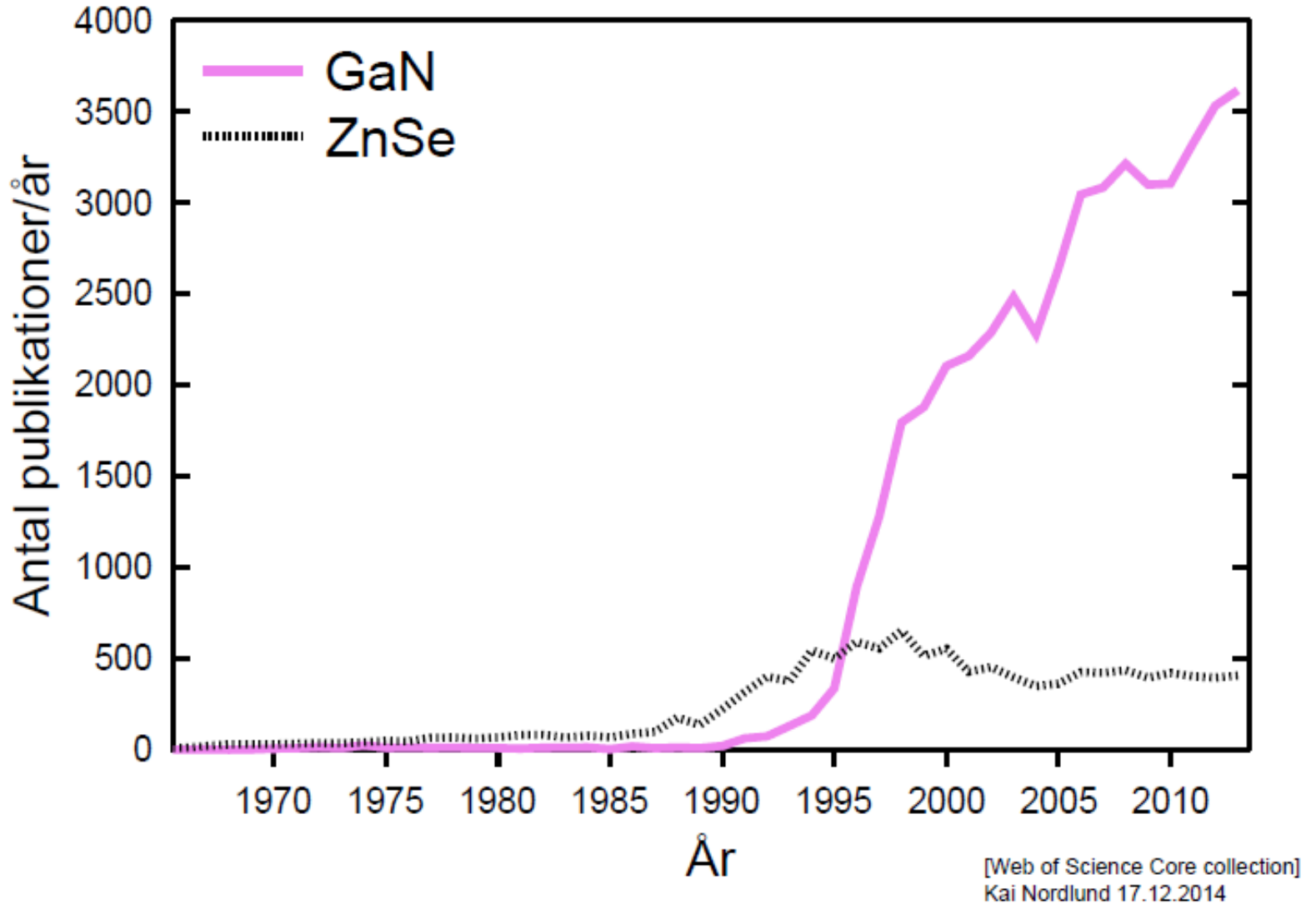


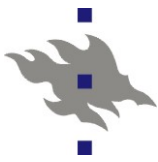
Den finska efforten: ZnSe

- ZnSe har ett bandgap på 2.7 eV inom det blåa området, och kan växas i bra kristaller
- Markus Pessas forskningsgrupp i Tammerfors var under 1990-talet världsledande i att tillverka blåa laserdioder som fungerade med ZnSe som bas
 - Vårt labb var med i detta
- Dessa fick att fungera före GaN, men de tenderade att brinna ut efter ~100 timmar av operation
 - Materialet var för instabilt under lasering ☹️



GaN vs. ZnSe





Nakamuras synvinkel på saken:

GaN or ZnSe for Blue LED in 1989

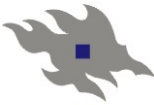


- **ZnSe**
- High crystal quality: dislocation density is less than $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$
- Number of researchers: more than 10,000

- **GaN**
- Poor crystal quality: dislocation density is more than $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$
- Number of researchers: around 10

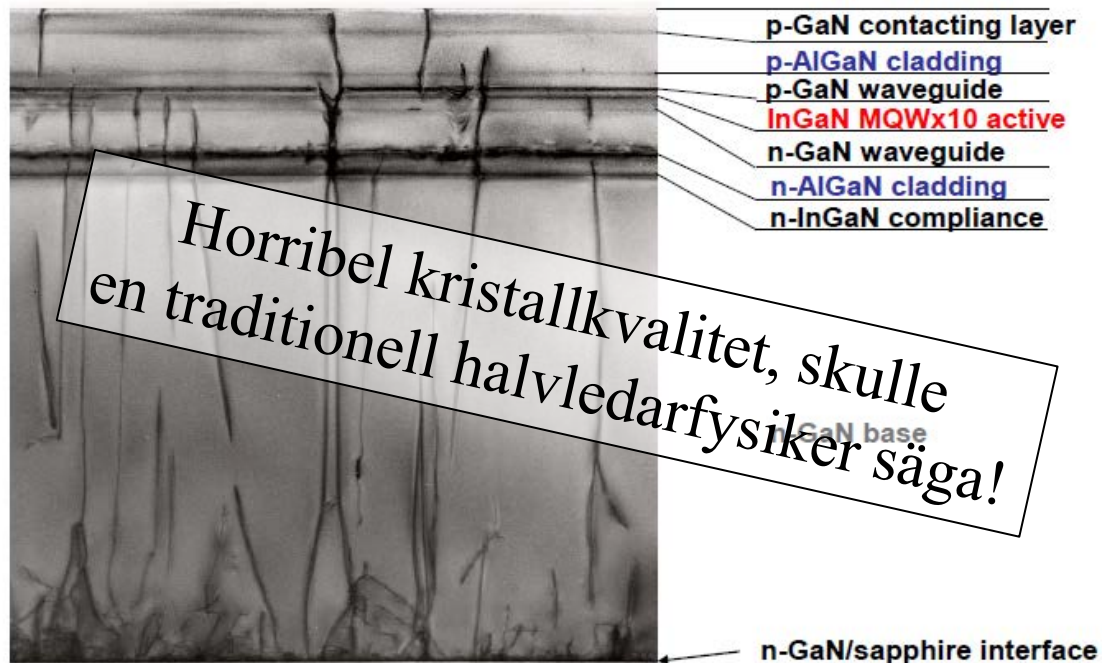
- In 1989, I disparately selected GaN to write papers.
- I never thought that I could invent blue LEDs using GaN.
- Small company: small budget, one researcher

[Från tal av Shuji Nakamura i Åbo 2007]



Nakamuras vågade steg

- GaN vågade jobba på GaN trots att det var mycket impopulärt
- Han kom 1990 på en metod att tillverka GaN genom en så kallad “Two-flow MOCVD”-teknik.
- Genom att växa GaN på safir och växa flera lager på varandra, kunde han göra måttligt bra kristallkvalitet



[Från tal av Shuji Nakamura i Åbo 2007]

Nakamuras teknik

The biggest breakthrough is an invention of Two-Flow MOCVD

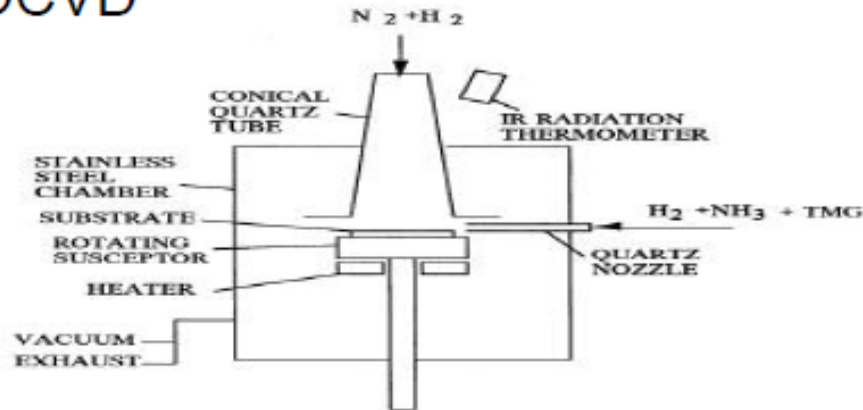


Fig. 1. Schematic diagram of novel MOCVD reactor for GaN growth.

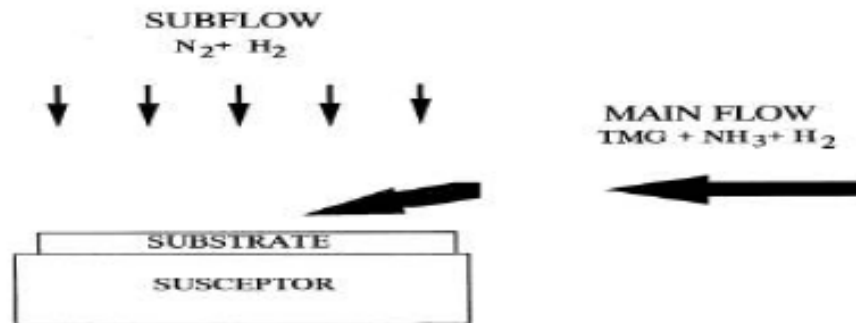


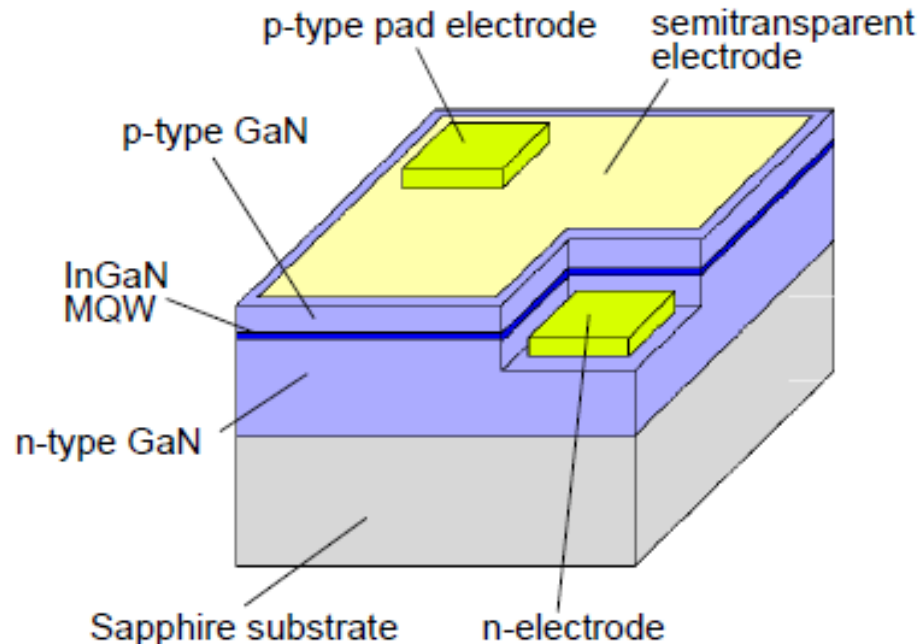
Fig. 2. Schematic principle figure of two-flow MOCVD.

“Novel Metalorganic Chemical Vapor Deposition System for GaN Growth”
S. Nakamura et al, Appl. Phys. Lett. Vol 58, 2021 (1991)



Nakamuras strukturer

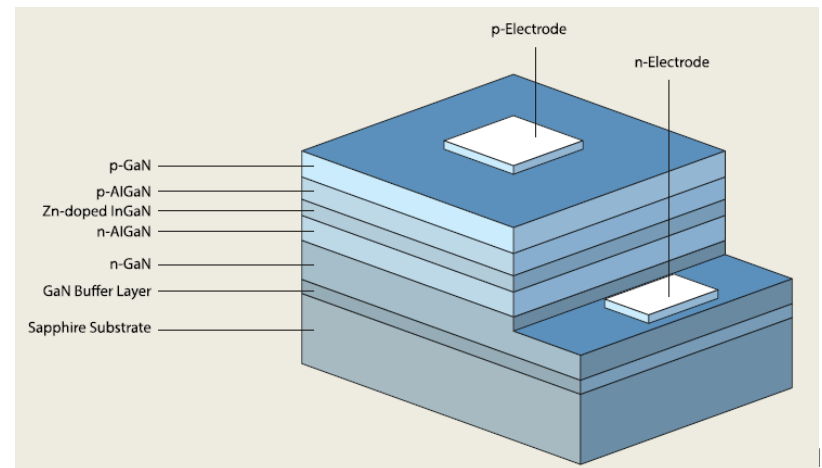
- Nakamura bräckade på att kvaliteten var dålig, och byggde en fungerande blåemitterande diod ändå!
 - Dessa erhöll snabbt livstider på > 10000 timmar, som anses gränsen för kommersiellt bruk!





Vad gjorde Amano och Akasaki, då?

- En avgörande del av halvledarteknologi är så kallad n-typs och p-typs dopning
 - n-typ: excess av elektroner, p-typ: excess av hål (tomma elektrontillstånd)
- I GaN var det mycket svårt att åstadkomma p-typs dopning
- Amano och Akasaki (båda vid Nagoya University då) gjorde bra GaN-filmer redan 1986, och upptäckte i slutet av 1980-talet att man med Zn-dopning kan göra GaN p-typ, och dessutom förbättra ljusemissionen
- Också Akasakis grupp lyckades i början av 90-talet göra månglager som lämpade sig för ljusemission





Mer arbete, några referenser

- Alla tre pristagare jobbade intensivt vidare med att utveckla GaN-teknologi under 1990-talet
- Några avgörande referenser, från Nobelkommittens “Advanced information”:

26.H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki & Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).

27.K. Hiramatsu *et al.*, *J. Crystal Growth* **115**, 628 (1991).

28.S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991); S. Nakamura, M. Senoh, & T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).

29.H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda & Y. Ishii, *J. Lumin.* **40 & 41**, 121 (1988).

30.H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, & I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).

31.S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, & T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992); S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh & N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).

34.H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki & I. Akasaki, *J. Crystal Growth* **115**, 648 (1991).

35.S. Nakamura & T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1457 (1992).

36.K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu & I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1924 (1991).

37.I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide & K. Manabe, *Int. Phys. Conf. Ser.* **129**, 851 (1992).

38.S. Nakamura, M. Senoh, & T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993); S. Nakamura *etal.*, *J. Appl. Phys.* **74**, 3911 (1993).

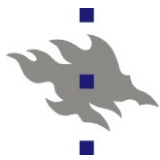
39.S. Nakamura, T. Mukai & M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).

40.I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka & M. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1517 (1995).

41.S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).

- Notera: ***inte en enda*** s.k. ”topptidsskrift” i fysik! 2 *Appl. Phys.*

Lett. de formellt mest högrankade pappren



Praktiska tillämpningar inom ljus

- GaN kom från labbet till kommersiellt bruk fenomenalt snabbt, < 10 år
 - Vita dioder kom också ganska snabbt, och är nu bokstavligen i vanliga supermarketer som vanliga lampor



Cell Phone
(Nokia)



Traffic Signals
(Gelcore)



Large Displays
(NASDAQ)



Streetlights



TVs (LED DLP™)
(Samsung)



Automotive



Blu-ray!

- Blått ljus har kortare våglängd => möjliggör tätare packningsdensitet i optiska skivor
- GaN ledde snabbt till Blu-ray-spelarna

GaN Lasers enables Blu-Ray and HD-DVD

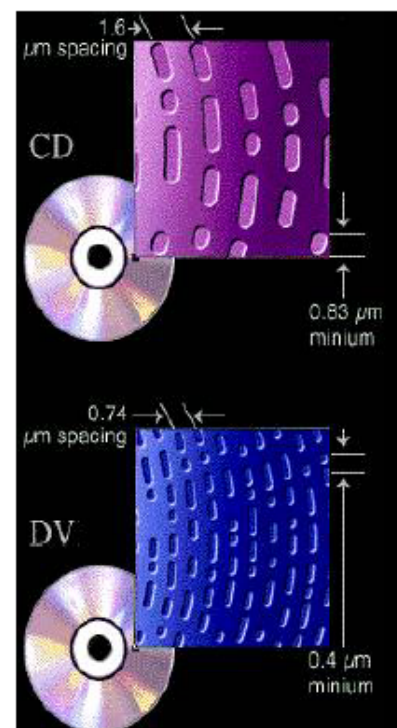


HD DVD

- Next generation large capacity optical disc video recording formats called "Blu-ray Disc" and "HD-DVD" for recording, rewriting and play back of up to 27 gigabytes (GB) of data will use 405nm blue-violet laser diode.



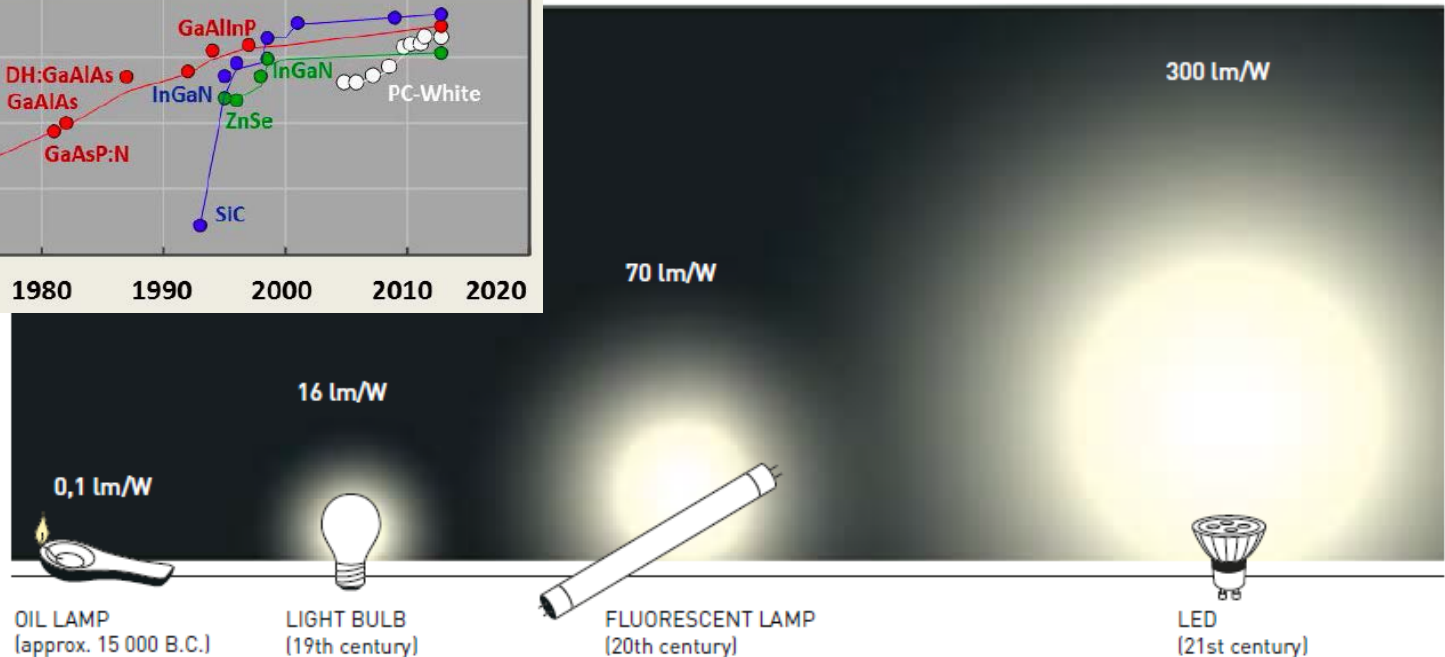
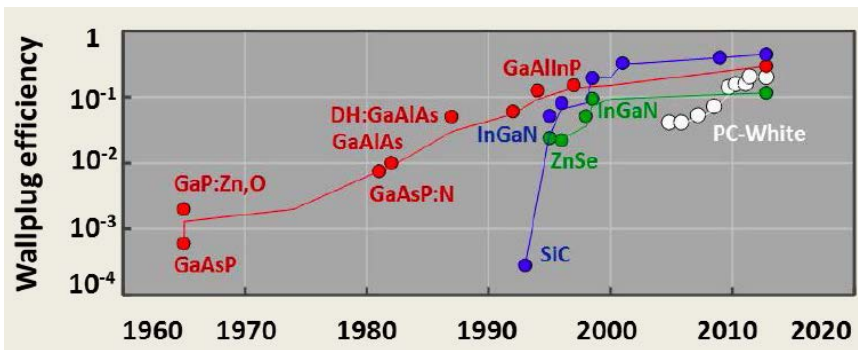
HD-XA1





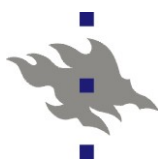
Effektiviteten

- GaN-LEDs är som bäst nära den teoretiska maxkvanteffektiviten på 100% => enorm energibesparing jämfört med alla andra ljuskällor



LED lamps require less power to emit light than the older light sources. Efficiency is denoted in luminous flux (measured in lumen) per unit added power (measured in watt). As about one fourth of world electricity consumption is used for lighting purposes, the highly energy-efficient LED lamps contribute to saving the Earth's resources.

[Från Nobelkommittens “popular-physicsprize2014”]



Andra tillämpningar

- Man kan också få UV-ljus som kan användas för sterilisering:

Air/Water Purification



- Fruit and Vegetable Storage Life Extended 1 week
- Water Purification: UV LED to kill bacteria



**Mitsubishi Refrigerator MR-W55H,
UV LED 375 nm, 590 nm, Blue LED**

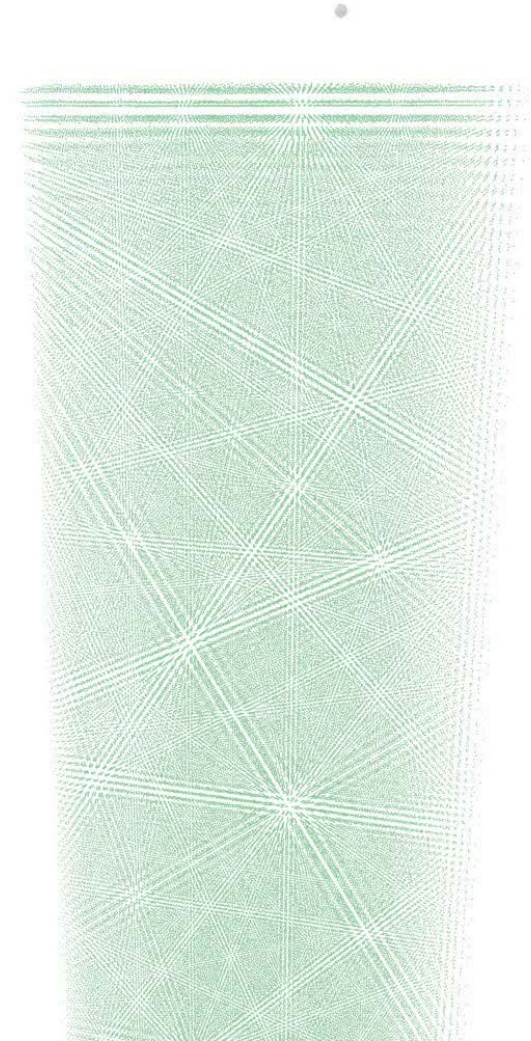


**UV Water Purifier
(Credit: Hydro-Photon Inc.)**



Vår GaN-forskning

- Vi forskar i strålnings effekter i GaN

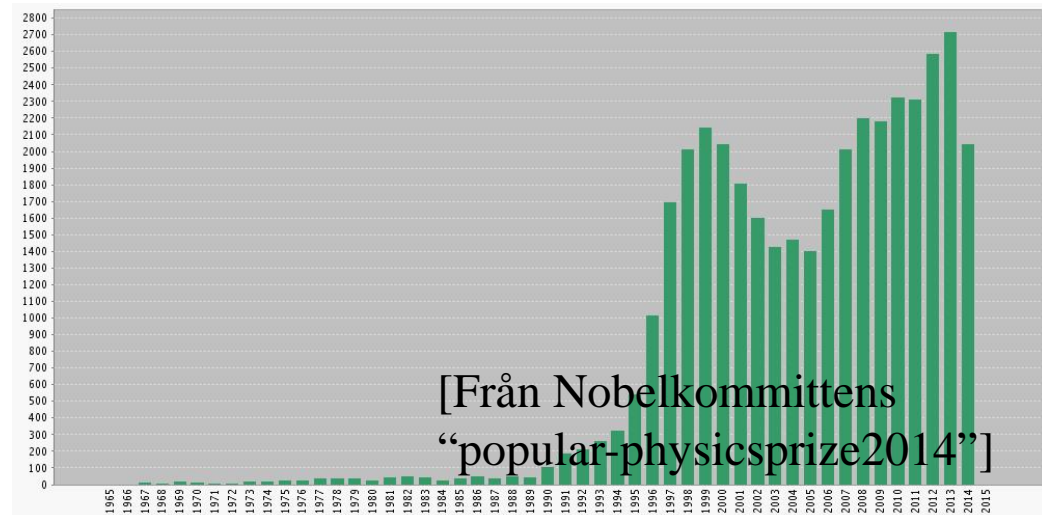


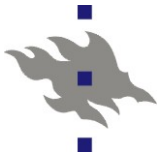


Shuji Nakamura



- Född 1954 i Ikata, Japan
- Doktor 1994(!) vid Univ. Tokushima
- Jobbade vid Nichia chemicals då han gjorde det avgörande jobbet, men blev knäckt på det hierarkiska japanska systemet och flyttade 1999 till USA efter att han blev berömd, U. California Santa Barbara. Nu amerikansk medborgare
- Millennium-priset 2006
- h-index ≤ 88 ,
 ≤ 39100 citationer

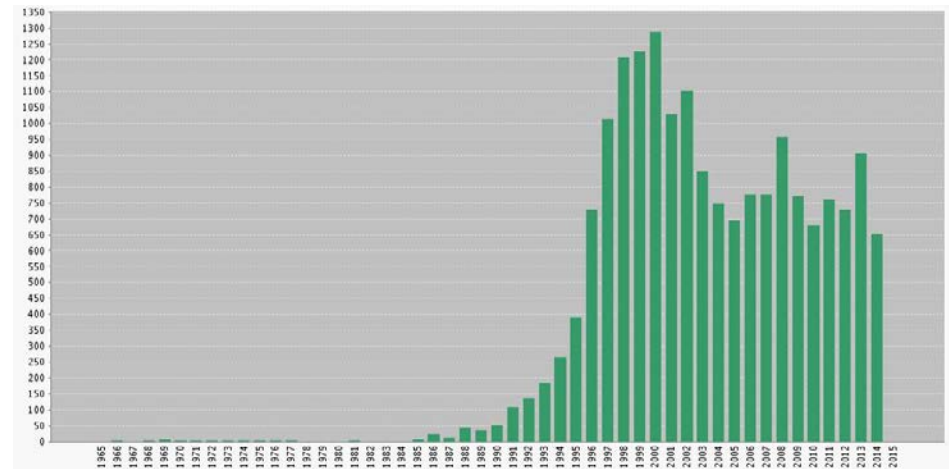




Isamu Akasaki



- Född 1929 (!) I Chiran, Japan
- Doktor 1964 vid Nagoya University
- 1964 – 1981 Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.
- 1981 – Professor i Nagoya University
- 1992 – Professor emeritus vid Nagoya och Professor vid Meijo University
- H-index ≤ 62 ,
citations ≤ 18000

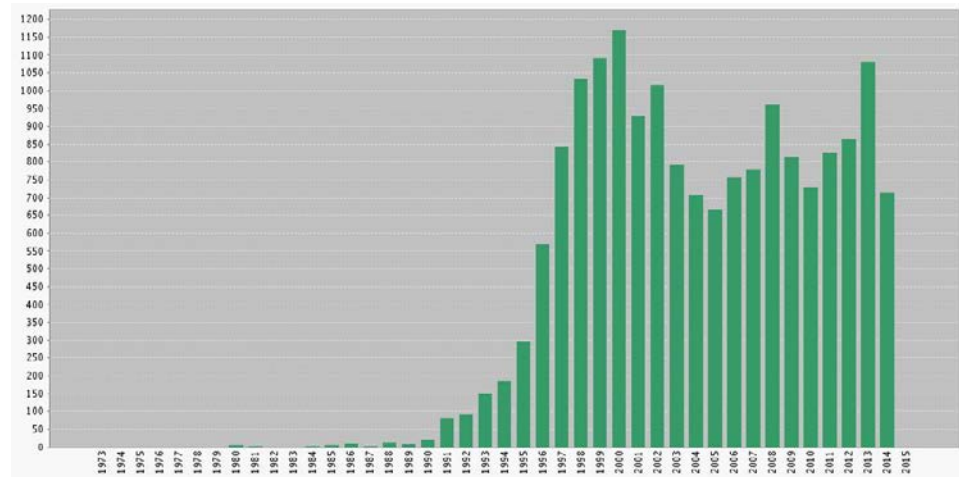
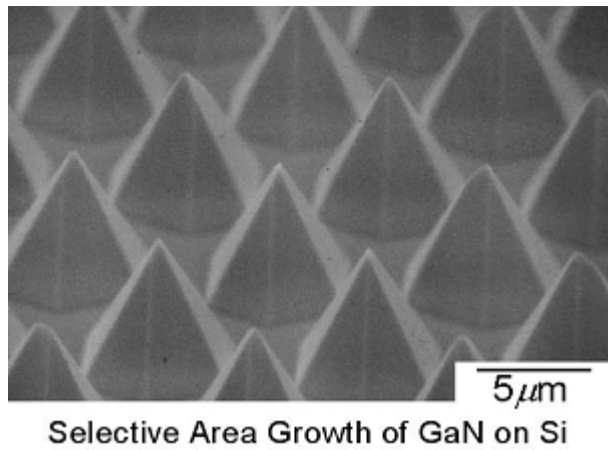




Hiroshi Amano



- Född 1960 i Hamamatsu, Japan
- Doktor 1989 vid Nagoya University
- 1992 – 2010 Meijo University
- Sedan 2010 professor i Nagoya, klart aktiv ännu, “Amano lab”
- H-index ~ 57, # citations 17000



<http://www.semicond.nuee.nagoya-u.ac.jp/indexEn.html>



Sammandrag

- Nakamura, Akasaki och Amano fick priset för att våga jobba med ett esoteriskt och ickepopulärt material, trotsa “common wisdom” att GaN inte kunde fungera, och fortsätta forskningen snabbt mot praktiska tillämpningar
- Nu har GaN-baserat ljus revolutionerat dagligt liv
- Och inget material kommer nånsin att vara dramatiskt bättre än GaN för produktion av synligt ljus!
- Fotnot: priset visar också att Nobelkommittén, eller åtminstone Lars Samuelsson, vill vara ”grön”



[Från Nobelkommittens “popular-physicsprize2014”]