



2014年诺贝尔物理学奖, 一石激起千层浪

张国义

北京大学物理学院, 北京 100871

E-mail: gyzhang@pku.edu.cn

瑞典皇家科学院2014年10月7日宣布2014年诺贝尔物理学奖授予日本的赤崎勇(Isamu Akasaki)、天野浩(Hiroshi Amano)和美籍日裔的中村修二(Shuji Nakamura), 以表彰他们发明蓝色发光二极管(light emitting diodes, LED). 一石激起千层浪, 这一奖项的公布引起国际社会极大关注, 特别是对于正在发展中的半导体照明行业, 引起了业内人士的极大反响. 蓝光LED是半导体照明的核心元器件, 目前所有的白光LED都是由蓝光LED芯片加上下转换的荧光粉制成的. 由于半导体照明在中国的广泛推广和应用, LED已经广为人知, 所以今年的诺贝尔物理学奖, 更加广为大众所理解, 是历届诺贝尔物理学奖知名度最高、最受关注的一届.

众所周知, 诺贝尔物理学奖有两个重要意义: 一是肯定这项科学或技术成果, 它一定是对于物理学的进展和人类社会进步产生重大影响; 二是肯定对于这项发明做出杰出贡献的人, 大多是科学家个人, 有时也是团队、合作伙伴等对于发明做出重要贡献者.

GaN-基蓝光LED是半导体照明(solid state lighting, SSL)的基础元器件, 是过去半个多世纪人们梦寐以求而不可得到的. 早在1938年, 人们就发现GaN的禁带宽度在3.62 eV, 直接带隙, 是做LED的好材料. 但是, 半个多世纪以来, 人们一直无法得到高质量的GaN单晶材料, 甚至连表面平坦光亮的GaN外延薄膜材料也难于得到. 直到1983年, 日本名古屋大学的赤崎勇教授和他的博士研究生天野浩采用MOCVD技术^[1], 首次提出了两步生长法, 即在较低的温度下(500~600℃附近)生长一层薄的AlN(厚度约为20~30 nm), 然后将生长温度提高到1000℃以上, 高温生长GaN, 得到了表面光亮的GaN外延层. 直到现在, 这种两步生长法仍然是GaN外延生长的通用手段, 成为GaN材料走向应用关键的第一步. P-N结是半导体器件的灵魂, P型GaN材料的获得是GaN基LED的另一个难题. 通常情况下, 将Mg元素作为GaN材料的P型掺杂剂, 经过P型掺杂的GaN材料表现出高阻的特性. 当时一般认为主要原因是由于GaN的N型背景载流子浓度太高, P型掺杂的空穴浓度补偿不了高的电子浓度所致. 但是, 直到1988年赤崎勇和天野浩在随后的研究工作中偶然发现, 经过多次扫描电子显微镜观察的P型掺杂的GaN材料竟然表



张国义 博士 北京大学物理学院教授, 半导体光电子学专业博士生导师, 北京大学宽禁带半导体联合研究中心主任, 北京大学东莞光电研究院常务副院长. 自1992年至今, 从事III-V氮化物半导体材料、器件和物理性能的研究, 发表相关论文300多篇, 国家发明专利70多项.

现出P型GaN的特性. 于是他们进一步提出采用低能电子辐照的方法得到了P型GaN^[2], 这是人类历史上首次获得P型GaN材料, 成为GaN材料走向应用的关键的第二步. 1989年赤崎勇和天野浩等人第一次报道了GaN P-N同质结LED. 这也是赤崎勇和天野浩两位诺贝尔奖获得者的重要贡献. 然而, 这种采用低能电子辐照方法获得的P型GaN中的空穴浓度, 会随着电子辐照的剂量而变化, 在垂直表面的深度上, P型载流子浓度也是渐变的, 随着电子辐照深度的增加而减少. 显然这样的技术, 在LED的生产制备中, 存在严重问题.

就在赤崎勇和天野浩认真探索低能电子辐照的同时, 日本德岛日亚化学工业公司独立开展GaN基LED研究的中村修二, 对于赤崎勇和天野浩的方法进行了认真地思考, 并提出了自己的独到看法. 首先, 中村修二在GaN的MOCVD生长中, 将两步生长法中的AlN过渡层改为GaN过渡层, 使其更适合于MOCVD的批量生长. 同时他认为低能电子辐照使得Mg掺杂的GaN变成P型的原因是热效应. 因此提出高温退火的方法^[3], 在750℃的氮气氛围下对Mg掺杂的GaN材料进行热退火处理, 同样使得Mg掺杂的高阻GaN变成了P型GaN, 并于1992年成功研制出了蓝光LED. 进一步研究发现, 氢离子(H⁺)在Mg掺杂GaN的导电类型上, 起到了关键性的作用. Mg掺杂GaN之所以是高阻, 主要原因在MOCVD生长过程中, 氢离子进入GaN中, 并占据了空穴位置. 当在高温无氢条件下进行退火, 氢离子释放出来, 可以将高阻的Mg掺杂GaN变成P型GaN. 空穴浓度和Mg掺杂浓度的比例一般在百分之几. 如

果氢离子在 GaN 中的这种作用是正确的, 那么在有氢气氛下退火, 氢离子就会重新回到 GaN 薄膜中, P 型 GaN 应当能够重新转换成高阻. 换言之, 氢离子的行为是可逆的. 实验结果证明了中村修二的这一发现, 将 GaN 基 LED 的制备技术推向了实用化. 随后 GaN-InGaN 多量子阱蓝光 LED 很快被研制出来, 并实现了批量生产, 进而带动 GaN 基蓝光 LED 的飞速发展, 在此基础上采用 AlGaInN 制作的 LED 光谱覆盖了从近紫外(380 nm), 蓝光(450~480 nm)到绿光(530~550 nm)的范围^[4]. 1997年中村修二等人发明了用蓝光管芯加黄光荧光粉封装成白光 LED, 从而开启了 LED 迈入白光照明领域的序幕, 引起了照明领域的一场革命——半导体照明. 正如诺贝尔奖评选委员会的颁奖词中所说, 虽然这项发明仅有“20岁”, 但它已经使人类获益匪浅. 如果说白炽灯照亮了整个20世纪, 那么21世纪将是 LED 灯的时代. 瑞典皇家科学院的新闻公报说, 今年 3 位科学家发明的蓝色 LED 比传统的光源更加明亮、高效和环保. 通过 LED, 白色光可以以一种新的方式产生出来. 全球1/4的电用于照明, LED 灯泡的发明将大大减低能耗, 同时, 由于 LED 灯也可以通过太阳能发光, 它可以造福全球远离电源的15亿人. 因为一种新的更持久更高效的照明取代了旧的光源, 诺尔马克说, 颁奖给这3位科学家符合当年阿尔弗雷德·诺贝尔设奖的初衷, 即通过发明创造造福人类.

LED 在半导体照明广泛应用的今天, 几乎尽人皆知. 为什么诺贝尔奖没有授予给 LED 的最早发明者(1962 年), 没有授予给 GaN 基的 MIS 结构的蓝光 LED 的发明者(1980 年). 从诺贝尔的颁奖词中可以看出, 2014 年的诺贝尔物理学奖是表彰蓝光 LED 的发明, 重点在于 LED 照明, 而 LED 照明的核心技术是发光效率高的多量子阱蓝光 LED. 显然, 没有赤崎勇和天野浩将 AlN 做为过渡层的两步生长法和 P 型 GaN 的发明, 就很难有中村修二的 GaN 做过渡层的两步生长法和氮气氛下高温退火的 P 型 GaN 的发明; 没有中村修二的发明, 就很难有蓝光 LED 通过荧光粉下转换实现的白光 LED 的照明技术; 没有今天的 LED 照明的广泛推广和应用, 就没有今天的诺贝尔物理学奖. 据美国 2013 年统计, 中国的 LED 芯片生产占全球总量的 25%, 居世界第一位. 从这个意义上说, 中国是推动今年诺贝尔物理学奖的重要推手. 3 位发明人也对中国 LED 照明的发展极为关注, 直接或间接做出很大贡献.

名古屋大学的天野浩教授多次来中国讲学, 参加在中国举办的国际会议; 2008 年北京宽禁带半导体研究中心在大连举办了宽禁带半导体物理与器件暑期学校, 天野浩教授应邀前来讲学(图 1(a)); 2010 年在北京举办的 ISSLED 国际会议上做演讲等. 中村修二教授也很支持中国半导体照明产业的发展. 他先后担任了第 6 和第 8 届“中国国际半导体照明论坛”主持人, 在第 7 和第 10 届大会上发表了演讲, 担任了第 7、第 9 和第 10 届大会主席团成员.



图 1 作者 2008 年在大连与天野浩合影(a)和 2014 年在美国与中村修二合影(b)

他本人和其团队还为中国半导体照明产业界、政府界和研发界等各领域专家提供了培训. 作者于 2014 年 5 月 2 日参观访问了中村修二实验室(图 1(b)). 他此次获得物理学的全最高荣誉, 不仅仅是对他个人成就的认可, 同时也是全世界对他做出了杰出贡献的半导体照明产业给几十亿人类带来的巨大福祉的认可.

由于半导体照明在国内的广泛推广, LED 几乎成为家喻户晓的名词. 2014 年诺贝尔物理学奖以蓝光 LED 的发明为由颁给 3 位科学家, 立即引起广泛反响. 各种媒体争相报道, 如深圳新闻网-《深圳商报》报道称“今年诺贝尔缺席 A 股? 蓝光该如何让照明股‘亮’起来?” 钱江晚报以标题“你可能和 2014 年诺贝尔物理学奖发生关系了”报道称, “前两年, 诺贝尔物理学奖给人的感觉是高端大气, 这次忽然来了个接地气的. 你只要掏出手机, 打开手电功能, 你就已经和今年的诺奖物理学奖同在了”. 广东省科技厅在诺奖发布的第 3 天, 就组织召开了“蓝光 LED 获诺奖, 广东模式谱新章”的广东 LED 产业创新发展的座谈会. 只要上网搜一下诺贝尔物理学奖 2014, 就会有上万条相关报道被查出. 说明今年的诺贝尔物理学奖不需要解读, 人人都懂. 人们更关心的是今年的诺贝尔物理学奖会带来什么效应? 广东省科技厅希望顺势而上, 把他们的重点新兴产业尽快做大做强; 股民希望诺贝尔奖概念股让照明股亮起来; 业内人士希望籍此将半导体照明革命进行到底.

但是, 在我看来, 与其以发明蓝光 LED 授予诺奖, 不如以发明 P 型 GaN 为由授予 3 人诺奖. 因为氮化物半导体发展到今天, LED 照明仅仅是氮化物半导体的应用之一, 随着氮化物半导体研究的不断深入, 这种材料的许多应用领域被不断地开发出来. 如 GaN 基的电子功率器件, 已经成为高温、高频大功率电子器件的首选材料; GaN 基的蓝绿光激光器, 也已经成为激光显示的基本元器件; GaN:Mn 的稀磁半导体的居里温度被报道高达 800 K 以上, 有望成自旋电子学的主要材料; GaN-AlN-InN 共同构成的三元和四元材料体系, 其带隙宽度可以覆盖全部可见光范围, 深入到远红外和深紫外, 有望成为全波段的太阳能光伏材料, 等等应用不一而足, 因此被称之为第三代半导体. 其核心

问题还是 P-N 结, 所以说 P 型 GaN 发明的意义, 要远大于 蓝光 LED.

参考文献

- 1 Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. Appl Phys Lett, 1986, 48: 353–355
- 2 Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). Jpn J Appl Phys, 1989, 28: L2112–L2114
- 3 Nakamura, Senoh M, Mukai T. Highly p-type Mg-doped films grown with GaN buffer layers. Jpn J Appl Phys, 1991, 30: L1708–L1711
- 4 Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: L797–L799