

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 2014

Увлекательные приключения в поисках синего света

И. Акасаки

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2014 г.)

PACS numbers: 42.72.Bj, 81.10.-h, 85.60.Dw

DOI: 10.3367/UFNr.2014.12.037725

Содержание

1. Введение (504).
 2. Первые исследования светодиодов (504).
 3. Краткая история исследований материалов и устройств на основе GaN (505).
 - 3.1. Первые попытки создать синий светодиод на основе GaN.
 - 3.2. Новый взгляд на технологию роста.
 4. Создание монокристалла GaN отличного качества (508).
 - 4.1. Разработка технологии выращивания буферного слоя при низких температурах в методе MOVPE.
 - 4.2. Модель роста.
 5. Открытие GaN p-типа и создание синего/УФ светодиода на p-n-переходе (512).
 6. Управление проводимостью GaN n-типа и нитридных соединений (513).
 7. Краткая история синих светодиодов на основе нитридов (513).
 8. Разработка лазерных диодов и других устройств на основе нитридов (514).
 9. Заключение и прогнозы на будущее (515).
- Список литературы (516).

1. Введение

"В начале был свет" — это выражение ярко подчёркивает то, как сильно связаны наши жизни со светом. Свет незаменим для человека и множества других организмов, поэтому люди с древних времён ищут источники света. Начав с пламени, человечество создало лампы накаливания, флуоресцентные лампы и, наконец, полупроводниковые светодиоды (СД) и лазерные диоды (ЛД) во второй половине прошлого века. Несмотря на то что эти источники света покрывают широкий спектральный диапазон, по-прежнему требуется разработка мощных источников света. Учёные по всему миру долгое время мечтали об эффективном синем СД, так как он необходим для создания цветных светодиодных дисплеев и решения основных проблем освещения.

В конце 1980-х годов было значительно улучшено качество изготавливаемых кристаллов нитрида галлия (GaN) [1], а также появилась возможность контролировать проводимость нитридных полупроводников как p-, так и n-типа [2, 3]. Благодаря этому стало возможным

производство синих/ультрафиолетовых (УФ) светодиодов на основе p-n-перехода в GaN [2], мощных синефиолетовых лазерных диодов [4] и многих других новых устройств. Эти успехи положили начало совершенно новой области электроники.

В этой лекции я хотел бы описать историю прогресса, который привёл к созданию первого синего/УФ светодиода на p-n-переходе и других оптических устройств.

2. Первые исследования светодиодов

В 1962 г. Н. Холоньяк мл. (N. Holonyak Jr.) и С.Ф. Бевакуа (S.F. Bevacqua) создали первый красный светодиод на основе фосфида арсенида галлия (GaAsP) [5]. Это был первый в мире светодиод, излучавший видимый свет. В 1968 г. Р.А. Логан (R.A. Logan) с коллегами создали зелёный светодиод на основе фосфида галлия, допированного азотом (GaP:N) [6]. Однако в то время невозможно было создать синий светодиод, излучение которого относится к коротковолновому диапазону видимого спектра и имеет наибольшую энергию.

Энергия фотонов, излучаемых светодиодами, приблизительно равна ширине запрещённой зоны (E_g) в используемом полупроводнике. Длина волны синего света относится к диапазону 445–480 нм, что соответствует ширине запрещённой зоны 2,6–2,8 эВ. С этим связаны два условия для создания синих светодиодов.

Условие [А]. Необходимо использовать полупроводники с величиной E_g , большей или равной 2,6 эВ, что соответствует длине волны, меньшей или равной 480 нм (синий свет). Полупроводники со столь большой шириной запрещённой зоны называются широкозонными полупроводниками. Для сравнения, у наиболее широко используемого полупроводника, кремния, данная величина равна 1,1 эВ.

Условие [Б]. Выгодно использовать прямозонные полупроводники, в которых импульс электронов на дне зоны проводимости примерно равен импульсу дырок на потолке валентной зоны, как показано на рис. 1¹, и достигается высокая вероятность излучательной рекомбинации. В непрямозонных полупроводниках, напротив, вероятность излучательной рекомбинации гораздо ниже, так как момент данных электронов и дырок различен.

И. Акасаки (I. Akasaki). Meijo University, Nagoya 468-8502, Japan; Nagoya University Akasaki Research Center, Nagoya 464-8601, Japan

¹ В электронной версии Нобелевской лекции рисунки даны в цветном изображении (см. сайт УФН www.ufn.ru).

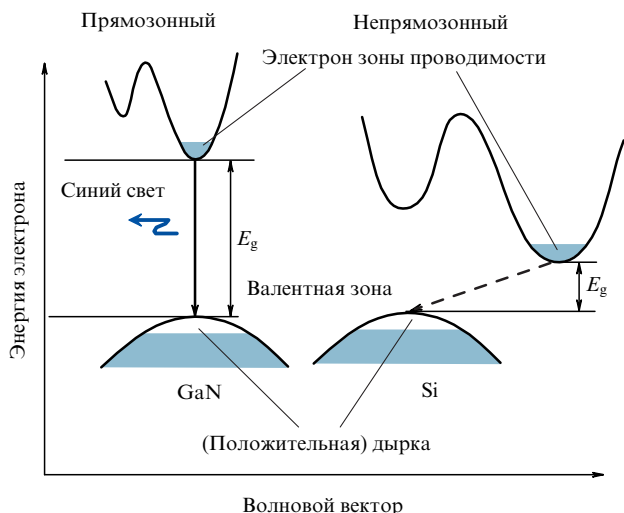


Рис. 1. Зонная структура GaN (прямозонный тип) и Si (непрямозонный тип).

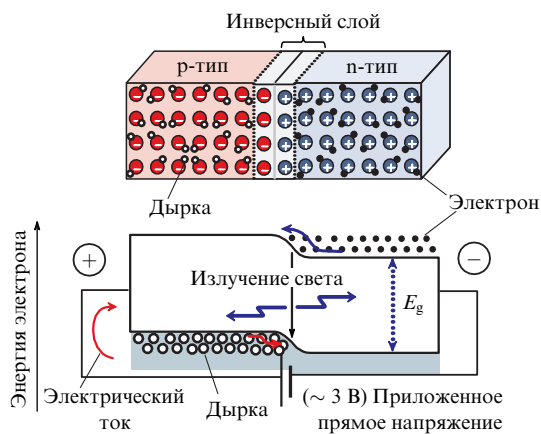


Рис. 2. Схема светодиода на р–п-переходе.

Однако условия [А] и [Б] не всегда достаточны. Для создания высокоэффективных светодиодов необходимо: 1) выращивать высококачественные монокристаллы и 2) успешно изготавливать р–п-переходы (рис. 2). Полупроводники с избытком дырок (недостатком электронов) называются полупроводниками р-типа, а в обратном случае (электронов больше, чем дырок) — полупроводниками n-типа. р–п-переходом называется атомарно непрерывная граница раздела между полупроводниками р- и n-типа, и он необходим для работы таких устройств, как высокоэффективные источники света, солнечные элементы и транзисторы.

Однако выполнение условий 1) и 2) для широкозонных полупроводников оказывается очень сложной задачей, и это многие годы не позволяло изготавливать высокоэффективные синие светодиоды.

В конце 1960-х и 1970-х гг. среди потенциальных кандидатов на роль материалов для синих светодиодов были карбид кремния ($6H-SiC$) с $E_g = 3,0$ эВ, селенид цинка ($ZnSe$) с $E_g = 2,7$ эВ и GaN с $E_g = 3,4$ эВ. В то время SiC был единственным широкозонным полупроводником, на основе которого можно было сделать р–п-переход, поэтому многие исследователи пытались разработать синий светодиод на основе этого материала [7]. У меня, однако, этот материал не вызывал никакого

Таблица 1. Сравнение ZnSe и GaN

	ZnSe	GaN
[А] Ширина запрещённой зоны (E_g)	2,7 эВ	3,4 эВ
[Б] Зонная структура	прямозонный	прямозонный
1 Рост кристалла	простой	слишком сложный
Подложка	GaAs	сапфир
Несоответствие решёток	0,26 %	16 %
2 р–п-переход	Не реализован	
Количество исследователей	много	мало
Физическая и химическая стабильность	низкая	высокая

интереса относительно применения в фотонных устройствах, так как он имеет непрямозонную структуру и не может эффективно излучать свет. При этом ZnSe и GaN, как показано в табл. 1, являются прямозонными полупроводниками, но выращивание больших кристаллов из этих материалов было сложной задачей, а кристаллов р-типа в то время ещё не было получено. Когда сложно получить большие кристаллы, как правило, используется эпитаксиальный рост монокристаллических плёнок. При газофазном эпитаксиальном росте элементы, необходимые для роста кристалла, подводятся к подложке в форме газа. В этих условиях кристалл растёт таким образом, чтобы направления его кристаллографических осей соответствовали кристаллу подложки. Этот метод широко использовался для роста высококачественных полупроводников с наноструктурами. Если выращивается такой же кристалл, как и кристалл подложки, то используется термин "гомоэпитаксия". В противном случае имеет место "гетероэпитаксия", при которой необходимо, чтобы у двух кристаллов были максимально близкие значения постоянных решётки.

ZnSe испускает яркое излучение при возбуждении электронным пучком. Монокристаллические плёнки ZnSe высокого качества можно вырастить газофазной эпитаксией на подложке монокристалла GaAs, так как постоянные их решёток имеют очень близкие значения. Поэтому множество исследователей работали с ZnSe, надеясь на его основе разработать синие светодиоды.

Меня, однако, волновала нестабильность ZnSe, связанная с низким значением энергии связи этого вещества, а также с его малой степенью кристалличности, поскольку рост кристалла происходит при низких температурах. Позже, в 1988 г., была разработана технология допирования ZnSe р-типа [8] и в 1991 г. продемонстрирована работа первых лазерных диодов на основе гетероструктуры (ZnCdSe)/ZnSe [9]. Однако время жизни оптических устройств на основе ZnSe оказалось очень коротким, и этот материал перестал интересовать исследователей.

3. Краткая история исследований материалов и устройств на основе GaN

3.1. Первые попытки

создать синий светодиод на основе GaN

Во время первых исследований нитридов III группы (полупроводников) у меня была возможность понять, насколько эти материалы перспективны для создания синих светодиодов. Во время работы в MRIT (Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.) с 1964 по 1981 гг. я

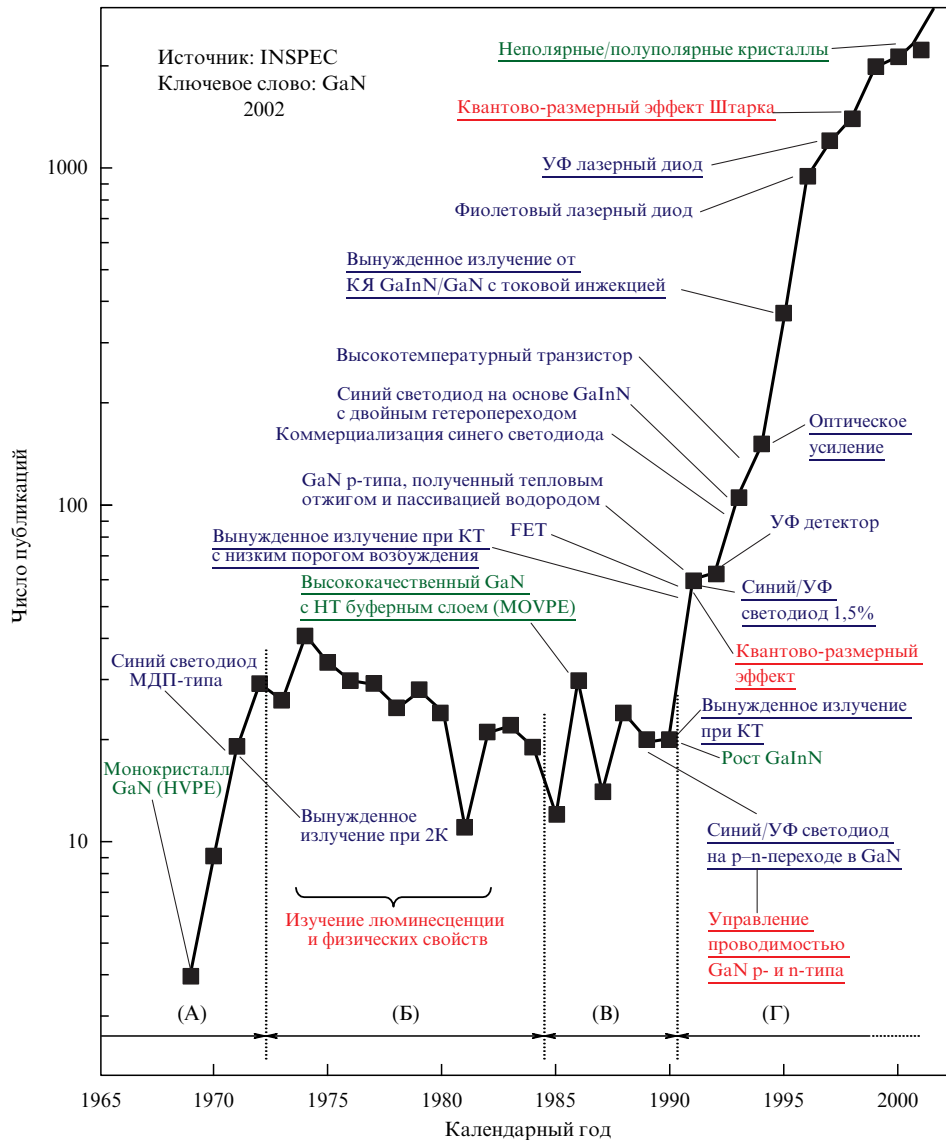


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Число публикаций (INSPEC) и мероприятий, относящихся к нитридам, с 1969 по 2002 г. Все достижения отмечены в те годы, когда они были впервые сделаны. Большая часть результатов была получена после 1986 г. с помощью метода MOVPE с низкотемпературным (НТ) буферным слоем. Чётко видно, что начало резкого увеличения числа статей и достижений соответствует ключевым изобретениям (высококачественный GaN, управление проводимостью p- и n-типа, синий/УФ светодиод на p-n-переходе), сделанным в конце 1980-х и 1990-х гг. Достижения, отмеченные подчёркиванием, — работы, выполненные группой Акасаки. Зелёный цвет — рост кристаллов, синий — устройства, красный — управление проводимостью и физика. FET — полевой транзистор, КЯ — квантовая яма.

стремился первым начать исследования в новой области науки, посвящённой уникальным свойствам нитридов: прочности, большой ширине запрещённой зоны и нетоксичности.

В 1967 г. я и Масафуми Хашимото (Masafumi Hashimoto) при помощи жидкофазной реакции вырастили в MRIT кристаллы нитрида алюминия (AlN) и получили угловые частоты продольных и поперечных оптических фононов, определив из спектра отражения частоты остаточного излучения [10]. Тем не менее было очень сложно использовать AlN как электролюминесцентный материал, так как ширина запрещённой зоны в нём слишком большая, $E_g \approx 6,2$ эВ.

Одновременно с этим (в 1969 г.) Х.П. Маруска (H.P. Maruska) и Дж.Дж. Тьетъен (J.J. Tietjen) успешно вырастили монокристаллические плёнки GaN на сапфировой подложке путём газофазной гидридной эпитаксии (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) и обнаружили, что

GaN является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны $E_g = 3,34$ эВ при комнатной температуре (КТ) [11]. Затем в 1971 г. Ж.И. Панков (J.I. Pankove) и др. разработали синий светодиод типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) на основе GaN [12]. Р. Дингл (R. Dingle) и др. наблюдали вынужденное излучение и лазерную генерацию в монокристаллических иглах GaN при температуре 2–4 К [13]. Эти достижения активизировали исследования и разработку излучателей синего света на основе GaN (период (А) на рис. 3).

Однако к середине–концу 1970-х гг. интерес к исследованиям устройств на основе GaN ослабел (период (Б) на рис. 3), поскольку не было возможности как выращивать полупроводниковые монокристаллы GaN высокого качества, так и контролировать электрическую проводимость этого материала (в частности, получать проводимость p-типа). Без соответствующих технологий

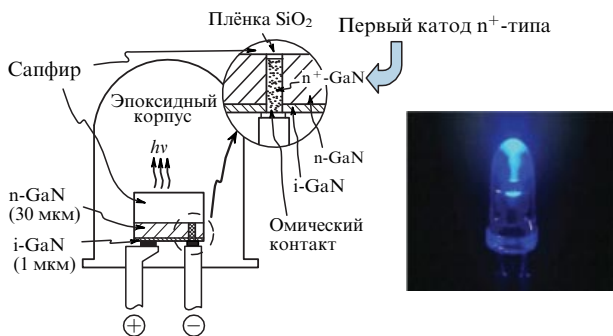


Рис. 4. Схема и фотография синего светодиода МДП-типа на основе GaN, разработанного в 1978 г.

невозможно создать эффективный излучатель света на основе р–n-перехода в полупроводнике, однако некоторые исследователи продолжили изучать основные физические свойства GaN (см., например, [14, 15]).

Также теоретические исследования к тому времени указывали на невозможность проводимости р-типа в широкозонных полупроводниках, таких как GaN и ZnSe, в связи с "эффектом самокомпенсации" (self-compensation effect) [16].

Несмотря на безвыходность положения, в 1973 г. я занялся ростом монокристаллических плёнок GaN молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ), а затем в 1975 г. — методом HVPE, рассчитывая создать светодиоды и лазерные диоды на основе р–n-перехода в GaN. В 1978 г., используя HVPE, моя группа в MRIT разработала синий светодиод МДП-типа на основе GaN с уникальной структурой, состоящей из только что выращенных (as-grown) сильно легированных стержней GaN n-типа (n^+), помещённых в толстый слой n-GaN и тонкий слой изолятора GaN, как показано на рис. 4. Сильно легированные стержни могут быть использованы как катоды, что значительно упрощает изготовление светодиодов МДП-типа [17, 18]. Внешняя эффективность достигала 0,12%, что было рекордным значением на тот момент. Однако, в связи с использованием МДП-структуры, рабочее напряжение было высоким, а яркость — низкой, в отличие от светодиодов на р–n-переходе, которые мы изобрели позже [2].

3.2. Новый взгляд на технологию роста

Занимаясь описанной выше работой [18], я также заметил перспективность использования GaN как материала для синей люминесценции. Рассматривая кристаллы, выращенные методом HVPE и содержащие множество трещин и впадин, я обнаружил в поле зрения микроскопа малые кристаллы высокого качества. Интуитивно я понял, что, если вся полупроводниковая пластина будет иметь такое же качество кристаллической структуры, мы сможем контролировать проводимость (даже GaN р-типа).

Поэтому в 1978 г. я принял решение ещё раз вернуться к началу, т.е. к "росту кристаллов" — междисциплинарной области наук, необходимой для создания наноструктурированных квантовых устройств.

Это решение, как мне кажется, было переломным моментом не только в моих исследованиях GaN, но и в целом в подобных исследованиях по всему миру, развитие которых в то время приостановилось (Период (Б) на рис. 3).

Известно, что на качество кристалла сильно влияет природа химических реакций, происходящих при его

Таблица 2. Методы выращивания кристалла GaN

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)	I. Akasaki (1974) (на япон. яз.)
$\text{Ga(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{GaN(s)} + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$	
Проблемы: склонен к дефициту азота, низкие скорости роста (в то время)	
Газофазная хлоридно-гидридная эпитаксия (HVPE)	H.P. Maruska and J.J. Tietjen (1969)
$\text{GaCl(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{GaN(s)} + \text{HCl(g)} + \text{H}_2(\text{g})$	
Проблемы: присутствуют обратные реакции, слишком высокая скорость роста	
Осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOVPE)	H.M. Manasevit et al. (1971)
$\text{Ga(CH}_3)_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaN(s)} + 3\text{CH}_4(\text{g})$	
Преимущества:	
<ul style="list-style-type: none"> • отсутствие обратных реакций, • легко контролируемая скорость роста, возможны соединения и допирование примесями 	

изготовлении. Другими словами, важное значение имеют методы и параметры роста. Поэтому будущее данной области исследований определялось выбором метода роста. Эпитаксиальный GaN может быть выращен методами МЛЭ, HVPE или осаждением металлоорганических соединений из газообразной фазы (МОС-гидридная эпитаксия, metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD, metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE), как показано в табл. 2.

Основываясь на своём опыте в области роста кристаллов, я понимал, что в результате применения метода МЛЭ часто возникает нехватка азота, а скорость роста в то время была очень маленькой. В случае HVPE качество кристалла ухудшалось в результате ощутимых обратных реакций, а скорость роста была настолько большой, что было невозможно изготавливать устройства с толщиной слоёв порядка нанометров. Поэтому перечисленные методы были непригодны для контролируемого изготовления устройств на основе кристаллов GaN высокого качества.

С другой стороны, метод MOVPE, который был впервые применён Х.М. Манасевитом (H.M. Manasevit) и др. для роста GaN в 1971 г. [19] и после ни разу не использовался в этих целях, казался более подходящим, так как при его применении отсутствовали обратные реакции. Более того, уже была возможность контролировать состав таких соединений, как нитрид алюминия–галлия (AlGaIn) и нитрид галлия–индия (GaInN), а также величину легирования путём изменения скоростей потоков исходных газов в MOVPE. Поэтому в 1979 г. я решил оптимизировать метод MOVPE для роста кристаллов GaN. Это было очень важное решение. Как и раньше, в качестве подложки для роста GaN я выбрал поверхность (0001) сапфира (до момента, когда будет доступен более подходящий материал). Сапфир стабилен даже при жёстких условиях MOVPE, в частности, при температурах больше 1000 °С и в атмосфере аммиака (NH₃), а также он схож с GaN по кристаллографической симметрии.

Даже сегодня все кристаллы и устройства на основе GaN, как правило, выращиваются на сапфировой подложке методом MOVPE, что чётко показывает правильность моего выбора.

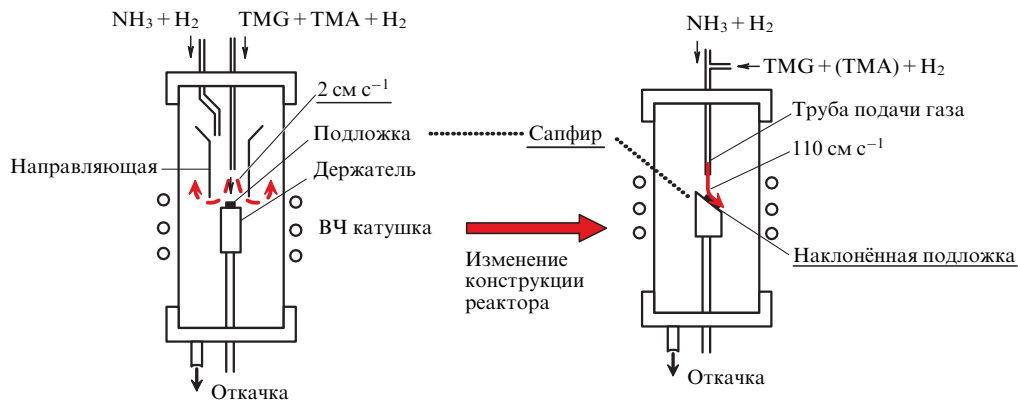


Рис. 5. Схематические изображения реакторной части системы MOVPE до и после изменения конструкции реактора.

4. Создание монокристалла GaN отличного качества

4.1. Разработка технологии выращивания буферного слоя при низких температурах в методе MOVPE

После принятия этих определяющих решений я вернулся в свою альма-матер, Университет Нагоя (Nagoya University), где заново начал пытаться существенно улучшить качество кристалла GaN, выращиваемого методом MOVPE. В этом мне помогали мои аспиранты Ясуо Коиде (Yasuo Koide) и Хироши Аmano (Hiroshi Amano), которые приложили много усилий к выращиванию кристаллов. Однако, даже используя метод MOVPE, нам было непросто создать однородные плёнки GaN. После множества проб и ошибок мы значительно улучшили трубу реактора и оптимизировали условия роста.

Первое улучшение было сделано Коиде, когда он смешал органометаллические соединения, такие как триметилгаллий (TMGa) (и триметилалюминий (TMAI) в случае роста AlGaIn), с NH_3 и носителем — водородом (H_2) — прямо напротив входа в трубу реактора. Эта смесь затем отправлялась в трубу подачи газа и распылялась на подложку, которая была наклонена под углом 45° , в отличие от горизонтального её положения в предыдущих попытках, как показано на рис. 5. Мы также значительно увеличили скорости потока газов в трубе реактора: от всего лишь 2 см с^{-1} до приблизительно 110 см с^{-1} . Таким образом, нам удалось ослабить формирование аддуктов NH_3 и органометаллических исходных материалов, а также подавить конвекционные потоки газов вблизи высокотемпературной подложки, что привело к равномерности потоков газов и формированию однородных плёнок GaN.

Несмотря на то что толщина плёнки была примерно одинаковой по всей площади подложки, на её поверхности по-прежнему появлялись трещины и впадины. Также не наблюдалось значительного улучшения электрических и оптических свойств, что говорило о наличии дефектов решётки и случайных примесных включений.

Я догадывался, что в основном описанные проблемы были связаны с большим значением свободной энергии границы раздела между GaN и сапфиром, обусловленным огромным несоответствием решёток кристаллов в 16%, как показано на рис. 6. На самом деле, наличие полного совпадения постоянных решёток при эпитаксиальном росте полупроводниковых кристаллов, как в случае роста GaAs на подложке GaAs, считалось совер-

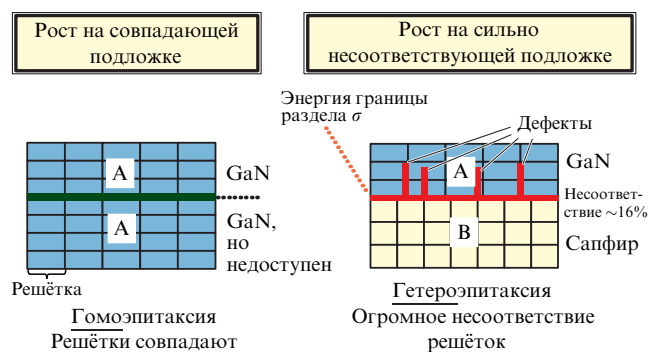


Рис. 6. Схема гомоэпитаксии (например, рост GaN на GaN) и гетероэпитаксии (например, рост GaN на сапфире).

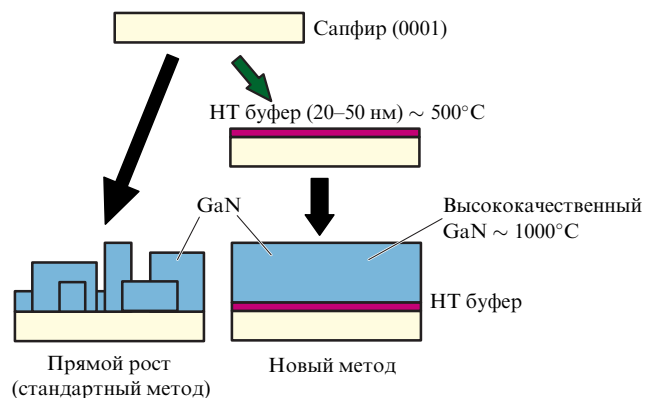


Рис. 7. Процесс применения новой технологии низкотемпературного буферного слоя для получения высококачественного GaN.

шенно необходимым. При гетероэпитаксиальном росте несоответствие всего лишь в 1% уже сильно затрудняет рост кристаллов хорошего качества.

Для решения этой проблемы в 1985 г. мы разработали технологию низкотемпературного (НТ) буферного слоя [1, 18, 20]. Этот метод заключается в создании тонкого буферного слоя толщиной 20–50 нм, состоящего из материала с физическими свойствами, схожими со свойствами GaN и сапфира. Толщина данного слоя должна быть достаточно малой, чтобы не влиять на передачу кристаллографической информации от подложки к эпитаксиальному слою, как показано на рис. 7. Температура осаждения буферного слоя может соответствовать составлять несколько сотен градусов Цельсия, что значи-

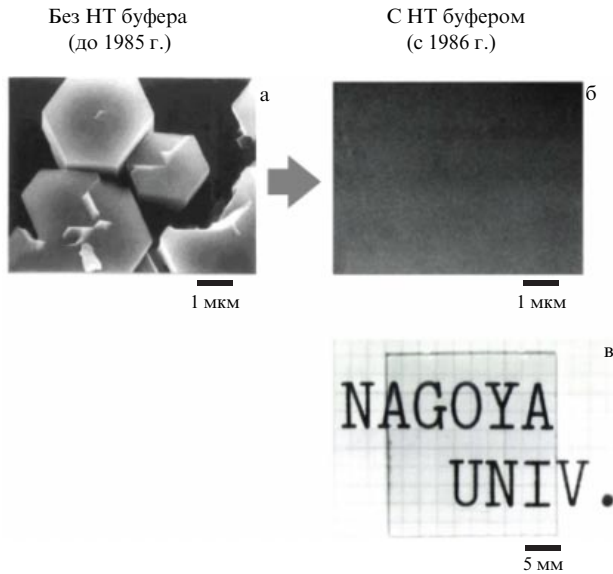


Рис. 8. СЭМ-изображения GaN на сапфире (а) без HT буферного слоя и (б) с HT буферным слоем. (в) Фотография гладкой и прозрачной плёнки GaN, выращенной на сапфире с HT буферным слоем.

тельно меньше, чем типичная температура роста монокристалла GaN. Затем температура повышается и достигает значения, необходимого для роста монокристалла GaN — примерно 1000°C .

Идея состояла в том, чтобы между подложкой и плёнкой GaN находился мягкий и гибкий тонкий слой, не обладающий жёсткой структурой, как у монокристалла. Буферный слой должен был создать условия, максимально близкие к условиям гомоэпитаксии, когда в принципе не существует свободной энергии границы раздела. В качестве материалов буферного слоя я рассматривал AlN, GaN, оксид цинка (ZnO) и SiC. Первым мы попробовали AlN, с которым я уже был знаком [10].

Помимо первого усовершенствования, сделанного Коиде, Амано использовал технологию HT буферного слоя AlN, а также дополнительно увеличил скорость потока газа примерно до 430 см^{-1} . Используя этот подход, в 1985 г. нам наконец-то удалось вырастить первую в мире эпитаксиальную плёнку GaN (полупроводникового типа) высочайшего качества [1], что стало огромным прорывом в области исследований GaN.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поверхностей плёнок GaN, выращенных на сапфировой подложке, показала, что морфология поверхности плёнок значительно улучшается при наличии HT буферного слоя AlN [1, 22], как показано на рис. 8. Плёнка GaN имела гладкую поверхность без впадин и трещин, а также была настолько прозрачна, что через неё можно было легко увидеть буквы, напечатанные на подложенной под неё бумаге (рис. 8в).

Изображения поперечных сечений, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), показали, что плотность кристаллических дефектов, например, дислокаций, заметно уменьшилась при использовании HT буферного слоя AlN [21]. Рентгенодифракционный анализ также показал, что качество кристаллической структуры GaN было значительно улучшено [1, 22]. Остаточная концентрация доноров (электронов) уменьшилась до величины порядка 10^{17} см^{-3} , что как минимум на два порядка ниже, чем в случае роста GaN без HT буферного слоя AlN [22]. Вскоре после этого concentra-

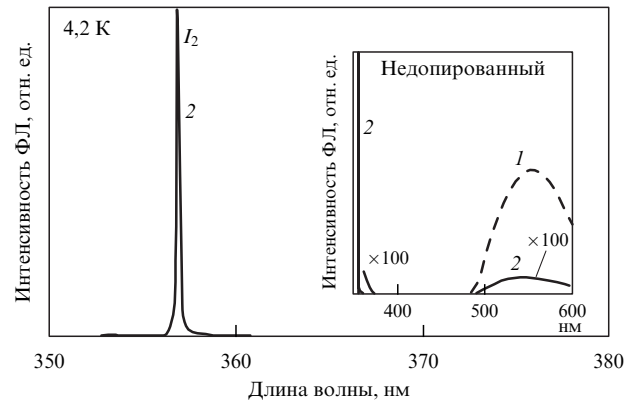


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции при температуре 4,2 К недопированных плёнок GaN на подложках сапфира без HT буферного слоя (штриховая кривая 1 на вставке) и с HT буферным слоем (сплошные кривые 2).

цию электронов удалось уменьшить до значения, меньшего 10^{15} см^{-3} [18]. Одновременно с этим подвижность электронов значительно увеличилась до нескольких сотен $\text{см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ [22, 23].

На рисунке 9 видно, что в спектре фотолюминесценции (ФЛ) недопированного GaN, выращенного с HT буферным слоем AlN, доминировало излучение на частоте, близкой к ширине запрещённой зоны. В свою очередь, в спектре ФЛ GaN, выращенного без буферного слоя, преобладало жёлтое излучение, относящееся к переходам между глубокими уровнями [22]. В спектре другой плёнки GaN, выращенной на низкотемпературном буферном слое AlN, чётко наблюдались линии свободных экситонов (FE^A и FE^B) и экситонов, связанных на донорах и акцепторах (DBE и ABE), что указывало на значительное улучшение качества кристалла [24]. Использование HT буферного слоя AlN, осаждённого при оптимальных условиях, привело к улучшению не только качества кристалла, но также его электрических и люминесцентных свойств [1, 22–24], как показано на рис. 8 и 9.

То чувство, которое я испытал, когда наконец-то увидел прозрачные и гладкие кристаллы GaN, просто невозможно забыть. Это было то, о чём я мечтал с начала 1970-х гг.

Эта технология стала ключевой для контроля роста GaN, значительно улучшив качество GaN и его соединений, что, в свою очередь, привело к контролю проводимости нитридов p- и n-типа, практическому применению синих светодиодов на p–n-переходе и возрождению материаловедения нитридов.

В 1991 г. С. Накамура (S. Nakamura) показал, что HT буферный слой GaN приводит к тем же результатам, что и HT буферный слой AlN [25].

Сегодня данная технология HT буферного слоя в MOVPE стала стандартной для выращивания высококачественных кристаллов GaN и соединений нитридов.

4.2. Модель роста

Для того чтобы определить роль HT буферного слоя AlN, методами СЭМ и дифракции быстрых электронов (ДБЭ) были изучены различные этапы роста GaN на поверхности (0001) сапфира [21–23].

На рисунке 10, полученном Казумаса Хирамацу (Kazumasa Hiramatsu) и др., показаны СЭМ-изображения морфологии поверхности на разных этапах роста и

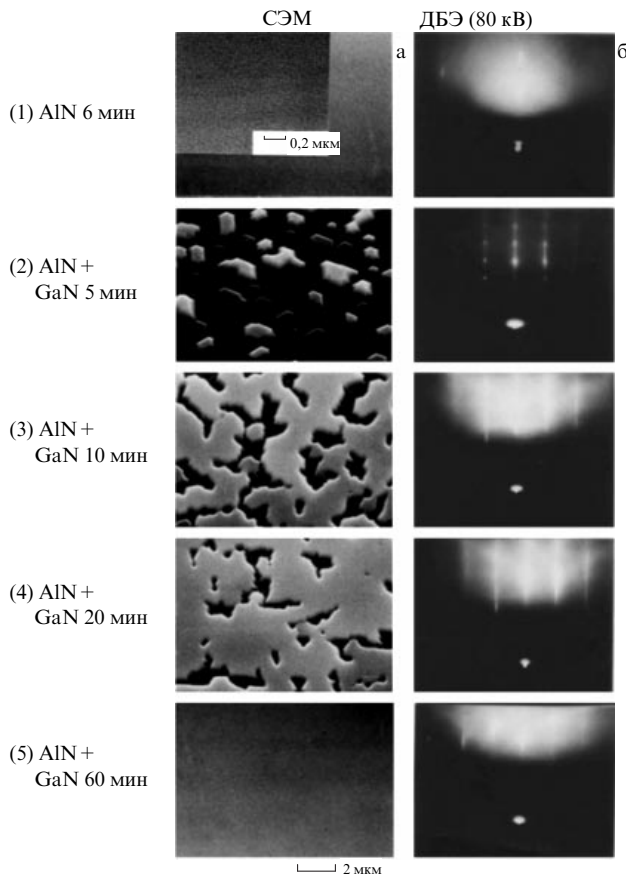


Рис. 10. (а) СЭМ-изображения и (б) распределение дифракции быстрых электронов в разные периоды роста GaN на сапфире с НТ буферным слоем.

соответствующие распределения ДБЭ от этих же участков образца. Изображение (1) на рис. 10а было получено после осаждения буферного слоя AlN толщиной порядка 50 нм. Видно, что слой имеет однородную поверхность без особенностей. Однако на вставке к рисунку показано изображение с сильным увеличением, и на нём заметны мелкие частицы размером в несколько нанометров, которые оказываются включёнными в однородную структуру.

На соответствующем распределении ДБЭ, показанном на рис. 10б, видны нечёткие пятна и распределение в виде гало, что соответствует результатам СЭМ. Считается, что буферный слой AlN состоит из малых кристаллов, находящихся в аморфной матрице. После 5 минут роста, как видно на изображении (2) рис. 10а, формируется множество усечённых гексагональных пирамид (кристаллы трапециевидной формы). На определённом этапе, показанном на изображении (3), происходит двумерный поперечный рост. Затем, когда плёнка GaN достигает определённой толщины, начинает доминировать квазипоперечный рост — изображение (4). Наконец, подложка полностью покрывается плоской плёнкой GaN, как видно на изображении (5). Распределение ДБЭ, показанное на изображении (2) рис. 10б и полученное после 5 минут роста, имеет точечную структуру, что указывает на трёхмерность островков GaN. Выравнивание поверхности приводит к появлению полос в распределении.

На рисунке 11 представлено светлопольное ПЭМ-изображение с малым увеличением, на котором показано поперечное сечение широкой области плёнки GaN,

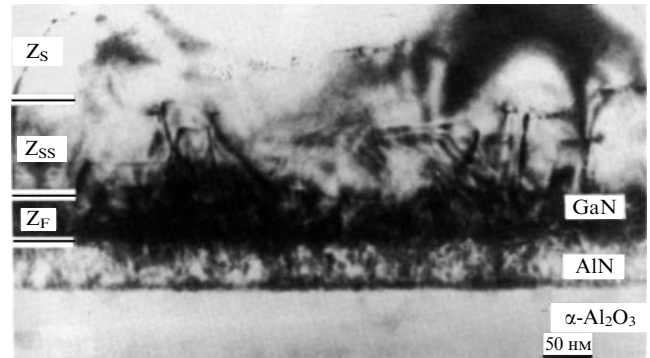


Рис. 11. Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения GaN на сапфире с НТ буферным слоем AlN.

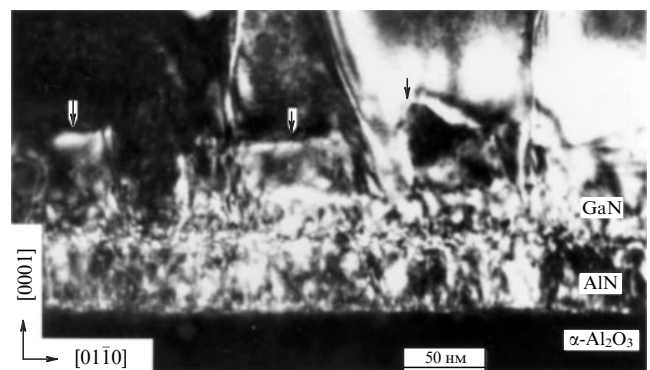


Рис. 12. Темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения GaN на сапфире с НТ буферным слоем AlN.

выращенной с использованием НТ буферного слоя AlN [21]. Видно, что внутри слоя GaN можно выделить три зоны с разной микроструктурой. Зона, ближайшая к буферному слою AlN, наиболее контрастно видна благодаря множеству дефектов. Поэтому данную зону называют *повреждённой зоной* (Z_F), её толщина равна примерно 50 нм. Над повреждённой зоной находится ещё одна, которая состоит из множества кристаллов трапециевидной формы, соответствующих островкам GaN из усечённых гексагональных пирамид на изображении (3) рис. 10а. Поскольку плотность дефектов в этой зоне гораздо меньше, чем в повреждённой зоне, её называют *"полунадёжной зоной"* (Z_{SS}), и её толщина составляет около 150 нм. Верхняя зона называется *"надёжной зоной"*² (Z_S), так как количество дефектов в ней очень мало. Когда толщина слоя GaN становится больше, чем примерно 300 нм, плотность дефектов в надёжной зоне резко уменьшается и достигается однородность и высокое качество кристалла GaN.

На рисунке 12 показано темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения с немного увеличенным разрешением, на котором можно увидеть микроструктуру слоя AlN и различных зон в слое GaN. Видно, что слой AlN состоит из маленьких столбчатых кристаллов, подобно столбчатому льду. Их диаметр составляет около 10 нм, что соответствует лицевой стороне столб-

² Faulted zone (Z_F), semi-sound zone (Z_{SS}), sound zone (Z_S). (Примеч. ред.)

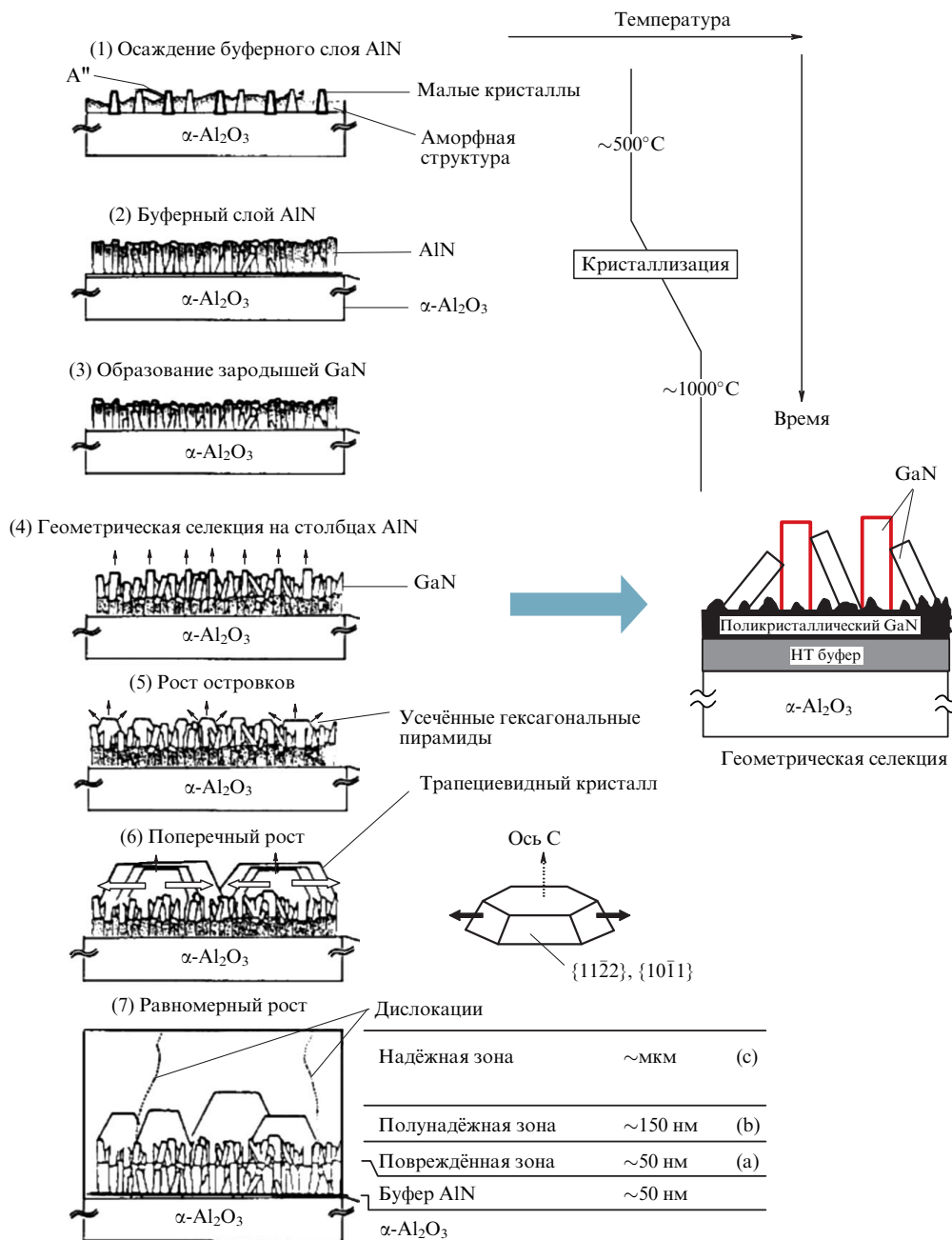


Рис. 13. Модель роста GaN на сапфире с НТ буферным слоем. Предложена "геометрическая селекция" малых кристаллов GaN.

чатых кристаллов. Слой AlN имеет аморфную структуру при температурах, которые поддерживаются во время его осаждения, как показано на рис. 10 (1). Однако при повышении температуры от низкого значения, нужного для осаждения AlN, до температуры эпитаксиального роста GaN, составляющей примерно 1000 °С, возобновляется рост твёрдой фазы, и в AlN формируется столбчатая структура. Похожая картина наблюдается в повреждённой зоне GaN, что позволяет предположить наличие таких же столбчатых кристаллов в повреждённой зоне GaN. Скорее всего, зародыши каждого столбца GaN находятся на вершинах столбчатых кристаллов AlN. Поэтому считается, что высокая плотность нуклеации GaN достигается за счёт большей плотности столбцов AlN (рис. 13 (1)–(3)) по сравнению со случаем, когда GaN выращивается напрямую на подложке сапфира (рис. 8а).

На рисунке 13 показана предложенная модель роста плёнки GaN на подложке сапфира (0001) с использованием НТ буферного слоя AlN. Каждый малый кристалл GaN начинает расти вдоль оси (0001), образуя столбчатую структуру. На этом этапе большое влияние оказывает несоответствие постоянных решёток, поэтому для компенсации напряжений все столбики либо немного наклоняются, либо поворачиваются. Это приводит к геометрической селекции малых кристаллов GaN [26], и малые столбчатые кристаллы GaN начинают увеличиваться в процессе роста, как показано на рис. 13 (4). Количество столбцов, выходящих на верхнюю поверхность, постепенно уменьшается, а площадь лицевой стороны каждого кристалла, соответственно, увеличивается. Выживают только те столбики, которые растут вдоль направлений самого быстрого роста, а это ось (0001), поэтому в конечном итоге все столбцы оказы-

ваются направленными перпендикулярно подложке, как показано стрелками на рис. 13 (4), где изображена модель роста плёнки GaN на подложке сапфира (0001) с НТ буферным слоем AlN. В повреждённой зоне на вершинах столбчатых кристаллов формируются островки трапециевидной формы (см. рис. 11). На этом этапе все столбчатые кристаллы ориентированы вдоль оси (0001), и это направление передаётся трапециевидным островкам, как показано на рис. 13 (5). Эти островки имеют тенденцию вырастать в большие кристаллы трапециевидной формы, покрывая соседние небольшие островки и формируя полунадёжную зону.

Затем происходит "поперечный рост и слияние" островков на стадиях, показанных на СЭМ-изображениях (3) и (4) рис. 10а. Трапециевидные кристаллы с большей скоростью растут в поперечных направлениях, как показано на изображении (6) рис. 13, поскольку скорость роста вдоль оси (0001) гораздо ниже. Этот поперечный рост продолжается до момента, когда островки полностью сливаются и формируют непрерывный слой.

Поскольку все островки имеют примерно одинаковую кристаллографическую ориентацию, формируется гладкий слой GaN с правильной ориентацией и малой плотностью дефектов, как видно на рис. 8б. Поэтому начинается равномерный рост, слой за слоем, надёжной зоны.

С другой стороны, в случае прямого роста без НТ буферного слоя формируются гексагональные столбцы GaN с большим разбросом по размерам и высотам. Эти образования растут в трёх измерениях, что приводит к формированию шероховатой поверхности, а на стыке столбцов наблюдаются впадины, достигающие подложки сапфира, как видно на рис. 8а. Оказалось, что оптимальная толщина осаждённого слоя AlN составляет примерно 50 нм. Если слой AlN был слишком толстым (например, 150 нм), то плёнка GaN становится поликристаллической. Также в случаях, когда температура осаждения буферного слоя AlN была близкой к температуре, при которой происходит рост кристалла AlN, на поверхности GaN образовывалось большое количество выпуклых дефектов гексагональной формы [23].

5. Открытие GaN р-типа и создание синего/УФ светодиода на р–п-переходе

Научившись контролировать качество GaN, мы смогли начать работу над допированием р-типа. Несмотря на множество попыток, нам так и не удалось получить

успешный результат, используя цинк для допирования высококачественных плёнок GaN, выращенных с НТ буферным слоем AlN (правда, нам удалось увеличить удельное сопротивление плёнки). В 1988 г. Аmano обнаружил, что если облучить низкоэнергетическим электронным пучком (ОНЭЭП) высококачественную плёнку GaN, допированную цинком, при КТ или ниже, то люминесценция, связанная с наличием цинка, значительно усилится по интенсивности и сохранит спектральную форму [27]. Мы предполагали, что в образце происходил сдвиг уровня Ферми, что должно было приблизить его проводимость к р-типу. Однако у образцов не было обнаружено дырочной проводимости. Затем мы поняли, что Mg может быть более мелким акцептором, чем Zn, так как различие электроотрицательностей Mg и Ga меньше, чем Zn и Ga [28]. В начале 1989 г. аспирант Масахиро Кито (Masahiro Kito) допировал магнием высококачественный GaN, выращенный по технологии НТ буферного слоя. В этих целях в качестве прекурсора использовался бис-циклопентадиенил магния (CP_2Mg) или метил- CP_2Mg (MCP_2Mg) [29, 30].

После этого мы подвергли образец ОНЭЭП и обнаружили, что синяя люминесценция, связанная с наличием магния, заметно увеличилась по интенсивности, но не изменила спектральной формы. Образец также перешёл в состояние р-типа с низким удельным сопротивлением, что было подтверждено измерениями эффекта Холла [2] и позже — измерениями тока, индуцированного электронным пучком (ТИЭП, electron beam induced current) [31].

Мы сразу же изготовили эффективный синий/УФ светодиод на основе р–п-перехода в GaN с надёживающей вольт-амперной характеристикой (ВАХ). Этот светодиод был сделан в 1989 г. и был первым в мире устройством такого типа [2] (рис. 14а, б). При низком токе инжекции (< 20 мА) излучался синий свет, а при высоких токах инжекции дополнительно излучался УФ свет [31] (рис. 14в).

В качестве возможного механизма влияния ОНЭЭП мы предложили модель "кулоновского взрыва" [32]. В рамках этой модели возбуждение электронным пучком приводит к возникновению множества электрон-дырочных пар (кулоновский взрыв), что стимулирует разрыв связей Mg–N и создаёт активные акцепторные примеси магния. Позже данный механизм был подтверждён исследователями в Университете штата Иллинойс (University of Illinois) [33] и было показано, что данный эффект возникает даже при низких температурах [27, 33].

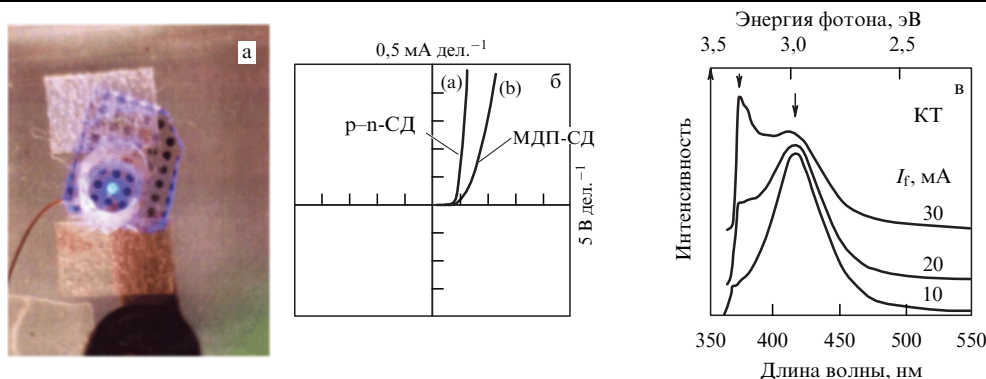


Рис. 14. (а) Синие/УФ светодиоды на р–п-переходе в GaN (чёрные точки). Электрический ток пропускается только через центральный светодиод, испускающий синий свет. (б) ВАХ светодиода на р–п-переходе (слева) и МДП-типа (справа). (в) Спектры электролюминесценции (ЭЛ) синего/УФ светодиода на р–п-переходе в GaN.

В 1992 г. С. Накамура и его группа получили GaN р-типа путём термического отжига при температуре выше 400 °С в безводородной атмосфере вместо облучения электронами GaN, допированного магнием с использованием Cp_2Mg . Стало ясно, что магний пассивируется, образуя соединения с водородом Mg–H [34]. Поэтому, чтобы получить нитриды р-типа, было необходимо активировать магниевые акцепторы, избавившись от водорода [35]. Действительно, концентрация атомов водорода высока в нитридах, выращенных методом MOVPE. Однако нужно отметить, что, перед тем как решать проблемы пассивации акцепторов водородом, необходимо значительно уменьшить концентрацию остаточных доноров [36], что также является известной проблемой как для полупроводников III–V, так и для кремния.

Эти результаты показывают, что улучшение качества кристалла технологией НТ буферного слоя, допирование магнием и его активация являлись ключевыми этапами в реализации р-проводимости широкозонных нитридов.

Позже мы занялись созданием нитридных соединений р-типа. Впервые были получены р-AlGaN в 1991–1992 гг. [37] и р-GaInN в 1995 г. [38].

6. Управление проводимостью GaN n-типа и нитридных соединений

Управление электрической проводимостью GaN n-типа, выращенного без НТ буферного слоя, было довольно сложной задачей, так как концентрация остаточных доноров была очень высока и достигала значений, больших 10^{19} см^{-3} . С другой стороны, при использовании НТ буферного слоя AlN проводимость GaN n-типа становилась чрезвычайно низкой, из-за того что концентрация остаточных доноров сильно уменьшалась. Управление проводимостью n-типа является очень важной задачей для многих разных типов устройств на основе нитридов. В 1990 г. благодаря допированию кремнием с использованием SiH_4 нам удалось контролировать проводимость GaN n-типа [3] (и AlGaN — в 1991 г. [39]) в диапазоне около двух порядков величины, как показано на рис. 15. Высокое качество кристалла также достигалось использованием технологии НТ буферного слоя.

Этот метод контроля проводимости теперь широко используется по всему миру.

Контроль проводимости высококачественного GaN и нитридных соединений р- и n-типа позволил использовать гетероструктуры и множественные квантовые ямы (МКЯ) для создания более эффективных излучательных устройств на основе р–n-перехода.

7. Краткая история синих светодиодов на основе нитридов

В 1992 г. мы увеличили внешнюю квантовую эффективность синего/УФ светодиода до 1,5 % (эффективность преобразования мощности более 1 %), используя двойную гетероструктуру (ДГС) Al–GaN [40]. И в 1994 г. был выпущен первый коммерческий светодиод с ДГС GaN/GaInN: Zn, Si и с внешней квантовой эффективностью 2,7 % [41]. В 1992 г. мы также разработали первый УФ светодиод на основе ДГС р-AlGaN/GaN/n-AlGaN с выходной мощностью в несколько мВт при КТ [42].

Хронология улучшения внешней квантовой эффективности, η_{ext} , синих светодиодов на основе нитридов в

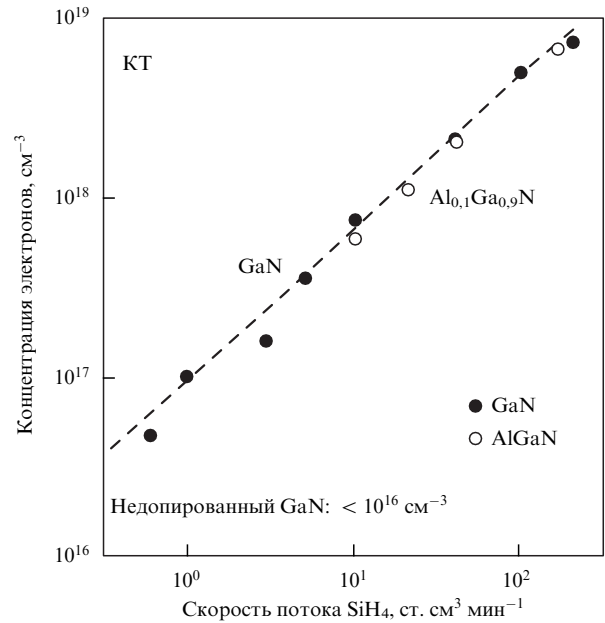


Рис. 15. Электронные концентрации в GaN (●) и AlGaN (○) в зависимости от скорости потока SiH_4 .

период с 1971 по 2000 гг. показана на рис. 16 [43]. Видно, что величина η_{ext} держалась примерно на уровне 0,1 % до прорывных исследований, описанных в этой лекции. Эффективность начала резко расти вскоре после успеха в области выращивания высококачественных кристаллов нитридов, что привело к созданию светодиода на основе р–n-перехода в GaN [2]. Использование соединения GaInN как активного слоя очень важно для повышения эффективности излучения синих светодиодов и качества фиолетовых лазерных диодов. Впервые успешный рост монокристаллического соединения GaInN был продемонстрирован в 1989–1991 гг. [44, 45]. Несмотря на то

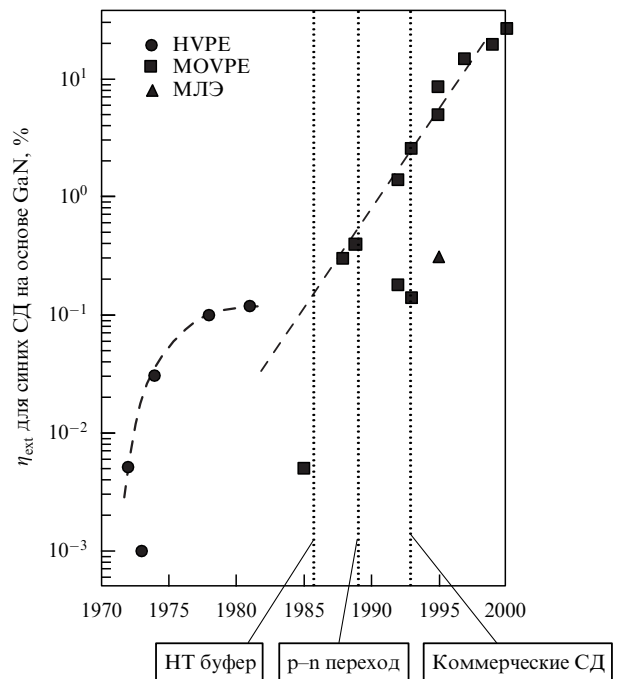


Рис. 16. Хронология улучшения внешней квантовой эффективности, η_{ext} , синих светодиодов на основе нитридов (1971–2000 гг.).

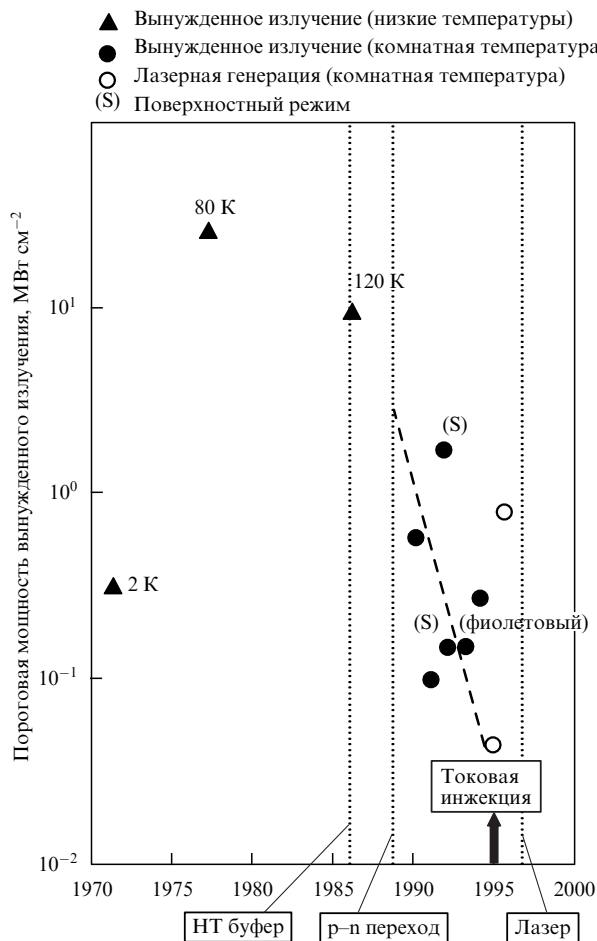


Рис. 17. Хронология улучшения значений пороговой мощности оптической накачки для вынужденного излучения (до 1995 г.) и тока инжекции (начиная с конца 1995 г.) в нитридах (1971–2000 гг.).

что оно было вскоре использовано в качестве активного слоя в синих светодиодах с ДГС, устройства работали на линии донорно-акцепторной рекомбинации, а не на линии запрещённой зоны, так как качество GaInN было низким. В 1995 г. был впервые представлен рост высококачественных квантовых ям (КЯ) [46] и множественных КЯ (МКЯ) [47] GaInN/GaN, демонстрировавших чёткое излучение на частоте ширины запрещённой зоны, которые используются сейчас как активный слой в синих светодиодах. В 2002 г. М. Ямада (M. Yamada) и др. показали, что эффективность η_{ext} синих светодиодов, использующих подобные высококачественные МКЯ GaInN/GaN, достигает значений выше 36% [48]. Они применялись в качестве источников возбуждения жёлтых люминофоров в белых светодиодах [49, 50].

8. Разработка лазерных диодов и других устройств на основе нитридов

В 1999 г. мы впервые наблюдали вынужденное излучение в УФ диапазоне при КТ и оптическом возбуждении с мощностью, на порядок меньшей, чем было необходимо ранее [51], что снова подтверждало отличное качество GaN. На рисунке 17 [42, 43] показана пороговая мощность P_{th} для вынужденного излучения нитридов в разные годы. До 1986 г. вынужденное излучение с оптическим возбуждением могло быть получено только при низких температурах и высоких значениях P_{th} . Мы

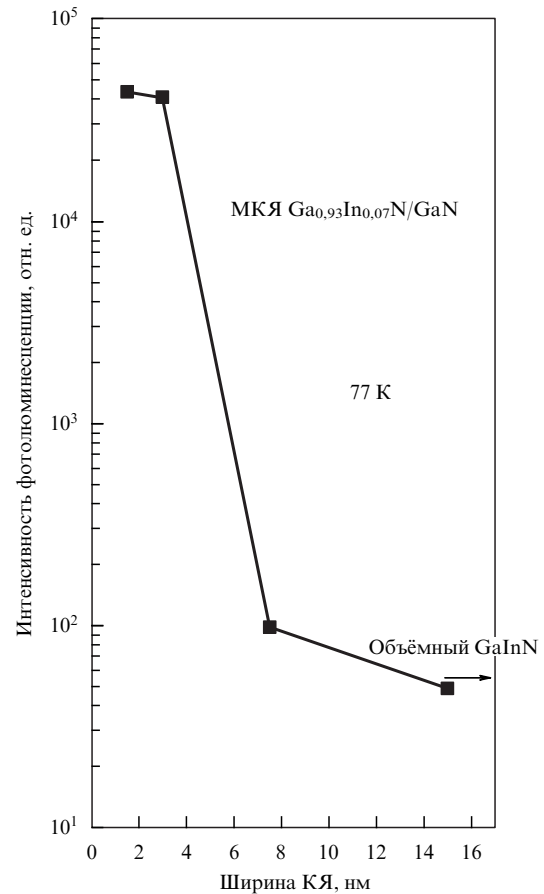


Рис. 18. Интенсивности фотолюминесценции квантовых ям GaInN/GaN при температуре 77 К в зависимости от ширины ямы GaInN.

предположили, что, используя ДГС или гетероструктуры с раздельным удержанием, можно значительно уменьшить P_{th} . Это связано с тем, что показатель преломления нитридной системы уменьшается с увеличением ширины запрещённой зоны [52]. Аналогично росту эффективности синих светодиодов, показанному на рис. 16, значение P_{th} экспоненциально уменьшалось сразу после значительного улучшения качества кристаллической структуры нитридов, как описано в предыдущем разделе. Оптимизируя гетероструктуру, мы почти ежегодно получали новый рекорд значения P_{th} с 1990 по 1995 гг.

В 1995 г. мы обнаружили, что интенсивность излучения на частоте ширины запрещённой зоны, получаемого от МКЯ GaInN/GaN с ширинами ям меньше 3 нм, что примерно соответствует боровскому радиусу экситонов или электронов в GaN, оказывалась на три порядка выше, чем от толстой КЯ GaInN, как показано на рис. 18 [53]. В 1997 г. этот эффект был качественно объяснён подавлением квантово-размерного эффекта Штарка [54, 55] в столь узких квантовых ямах. Квантово-размерный эффект Штарка связан с наличием сильного пьезоэлектрического поля [54] в яме GaInN, составляющего порядка 1 МВ см^{-1} при молярной доле InN, равной 0,1. Используя такую тонкую КЯ в качестве активного слоя, нам удалось впервые получить вынужденное излучение на длине волны 388 нм от структуры GaInN/GaN с шириной КЯ 2,5 нм при импульсной инжекции и при комнатной температуре, как показано на рис. 19 [56].

Вскоре после этого группа в компании Ничиа (Nichia Corporation) продемонстрировала чёткую импульсную

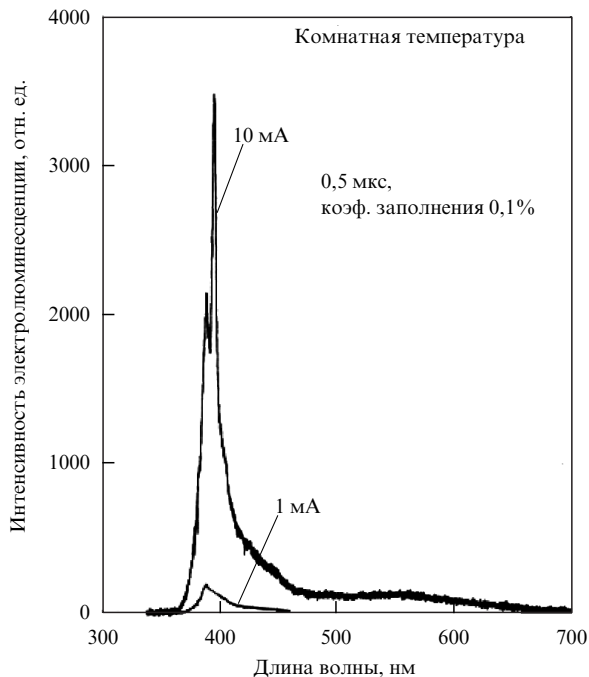


Рис. 19. Спектр вынужденного излучения квантовой ямы GaInN/GaN при комнатной температуре и импульсной инжекции.

лазерную генерацию на длине волны 405 нм, используя активный слой из тонких КЯ [57]. Мы получили импульсную лазерную генерацию от диода с одной квантовой ямой на рекордно коротких длинах волн: 376 нм в 1996 г. [58] и 350,9 нм в 2004 г. [59]. В 1996 г. была впервые продемонстрирована непрерывная лазерная генерация на 405 нм в сине-фиолетовом лазерном диоде при КТ [60], и подобные устройства были позже применены в качестве источников излучения в системах с цифровыми дисками высокой ёмкости. В 2000 г. мы разработали высокочувствительный УФ детектор с низким темновым током и без оптических помех, связанных с солнечным излучением [61], а в 2006 г. были созданы полевые транзисторы на гетероструктуре AlGaIn/GaN с высоким соотношением "открыт/закрыт", низким сопротивлением открытого состояния и нормально закрытым состоянием [62].

Что касается квантовых эффектов в нитридных системах, в 1991 г. мы экспериментально подтвердили эффект размерного квантования [63], а в 1997 г. — также пьезоэлектрический и квантово-размерный эффекты Штарка [54], как описано выше. В 2000 г. Тetsuya Takeuchi (Tetsuya Takeuchi) и др. [64] теоретически определили ориентационную зависимость пьезоэлектрического поля и доказали существование неполярных и полуполярных плоскостей в кристаллах нитридов (рис. 20). Это вызвало волну повсеместных попыток вырастить подобные кристаллы, чтобы сделать на их основе более эффективные источники света, такие как высокоэффективные зелёные/жёлто-зелёные светодиоды [65], мощные сине-фиолетовые светодиоды [66] и мощные зелёные лазерные диоды [67].

9. Заключение и прогнозы на будущее

Создание высококачественных полупроводниковых монокристаллов GaN и соответствующих соединений, получение GaN р-типа с низким удельным сопротивлением, а также управление проводимостью в нитридах

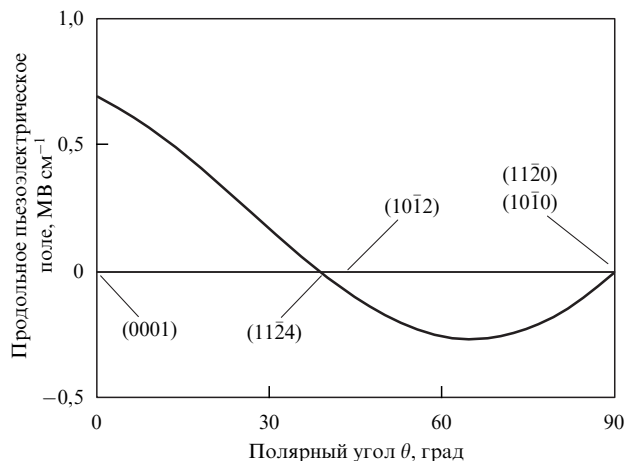


Рис. 20. Рассчитанные значения продольного пьезоэлектрического поля в напряжённом Ga_{0,9}In_{0,1}N на GaN в зависимости от полярного угла относительно оси (0001).

п-типа — все эти этапы чрезвычайно важны, и к 1991 г. последние кусочки головоломки встали на свои места. Начиная с конца 1980-х и до начала 1990-х гг. внимание множества учёных привлекли исключительные достижения в области материалов и устройств на основе GaN, и исследования в этой области науки продолжались. По теме светодиодов и лазерных диодов на основе GaN было написано множество статей в научных журналах и представлено множество докладов на международных конференциях. Исследование нитридов стало одной из самых захватывающих областей физики.

Вернемся к рис. 3, где в зависимости от года публикации отмечено количество работ, выводимых системой INSPEC по ключевому слову GaN. Показаны наиболее важные события в истории исследования нитридов. Все результаты отмечены тем годом, в котором были впервые получены где-либо в мире. Как можно видеть, в 1969 г. вышло всего лишь 4 статьи, но их количество увеличилось до 34 в 1975 г. после создания первого монокристалла GaN [11], светодиода МДП-типа [12] и получения вынужденного излучения от GaN при температуре 2 К [13] (период (А)).

Дальше количество статей уменьшалось до 1985 г., что указывает на снижение интереса к исследованиям GaN (период (Б)), связанное со сложностями в получении высококачественного GaN и отсутствием GaN р-типа. Однако, после того как нам удалось получить монокристалл GaN отличного качества (1986 г.) и создать синий/УФ светодиод на основе р–n-перехода в GaN (1989 г.), количество публикаций начало увеличиваться. В 1991 г. после недолгого инкубационного периода (период (В)) наблюдается экспоненциальный рост до 60 публикаций, затем до 370 — в 1995 г., до 1200 — в 1997 г. и до 2040 — в 2000 г. (период (Г)).

В настоящее время описанные разработки в области синих светодиодов позволяют собрать полный набор из трёх основных цветов света, используя полупроводники. Вместе с существующими яркими красными светодиодами синие/зелёные светодиоды ведут к созданию твердотельных полноцветных дисплеев, светофоров, вывесок и множества других осветительных устройств. Белые светодиоды, состоящие из синего/УФ светодиода на основе нитрида и жёлтого люминофора, в два раза более эффективны, чем флуоресцентные лампы, и поэтому белые светодиоды сейчас используются в телеви-

зорах, мобильных телефонах, компьютерных дисплеях и устройствах общего освещения. Ожидается, что белые и УФ светодиоды будут применяться в биомедицинских приложениях, таких как стерилизация, анализы на микроскопическом уровне и медицинское лечение. Сочетание синих и красных светодиодов используется в источниках освещения в сельском хозяйстве. Светодиодные лампы на основе GaN могут работать множество часов от электричества, вырабатываемого солнечным элементом, и могут применяться в тех местах на Земле, где нет электроснабжения.

Фиолетовые лазерные диоды на основе нитридов с длительным сроком службы используются для записи и считывания информации с оптических носителей. Вместе с существующими красными светодиодами синие и зелёные светодиоды на основе GaN планируется использовать для создания минипроекторов.

Нитридные полупроводники III группы на основе GaN также перспективны для высокоскоростных и мощных электронных устройств благодаря высоким значениям максимальной скорости электронов и напряжений пробоя. Подобные устройства важны для индустрии мобильных телекоммуникаций, для экономии электроэнергии в таких видах транспорта, как поезда и автомобили, а также для применения в бытовой технике (кондиционеры и холодильники).

Все перечисленные устройства на основе нитридов надёжно работают в суровых условиях, позволяют сэкономить значительное количество энергии и дают возможность избежать использования опасных веществ. Устройства на основе нитридов будут одним из главных орудий в борьбе с глобальным потеплением.

Благодарности. Автор хотел бы выразить свою искреннюю признательность множеству коллег из MRIT: М. Хашимото (M. Hashimoto), Й. Охки (Y. Ohki), Й. Тойода (Y. Toyoda), М. Охшима (M. Ohshima), Н. Мазда (N. Mazda), Х. Кобаяси (H. Kobayasi), М. Мацуки (M. Matsuki), а также множеству студентов и сотрудников: Н. Саваки (N. Sawaki), К. Хирамацу (K. Hiramatsu), Я. Коиде (Y. Koide), Х. Аmano (H. Amano), М. Кито (M. Kito), Х. Мураками (H. Murakami) из Университета Нагоя, С. Камияма (S. Kamiyama), Т. Такеучи (T. Takeuchi), М. Ивая (M. Iwaya) из Университета Мейджо (Meijo University) и Б. Монемару (B. Monemar) из Университетов Линкопнга/Лунда (Linköping/Lund Universities) — за их огромный вклад в проведение этих исследований.

Автор выражает особую благодарность компании Тойода Госеи (Toyota Gosei Company Ltd.), Центральной исследовательской лаборатории Тойота (Toyota Central Research Laboratory) и Японскому агентству науки и технологий (Japan Science and Technology Agency) за сотрудничество в области разработки и создания синих светодиодов на основе GaN и других связанных с ними материалов.

Эта работа была поддержана Министерством международной торговли и индустрии Японии (Ministry of International Trade and Industry, Japan), Министерством образования, культуры, спорта, науки и технологий Японии (Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan), а также Японским обществом продвижения науки (Japan Society for Promotion of Science).

Наконец, автор хотел бы поблагодарить Нобелевский фонд и членов Шведской Королевской академии наук (Royal Swedish Academy of Sciences) за признание

"открытия эффективных синих светодиодов, которое позволило создать яркие и энергосберегающие белые источники света".

Перевёл с английского А.Л. Чехов
Консультант перевода М.В. Чехова

Список литературы

1. Amano H, Sawaki N, Akasaki I, Toyoda Y "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer" *Appl. Phys. Lett.* **48** 353 (1986)
2. Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I "P-Type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L2112 (1989)
3. Akasaki I "Fabrication and properties of GaN $p-n$ junction LED", Extended Abstract Mat. Res. Soc. EA-21 (Warrendale, PA: Materials Research Soc., 1990) p. 165
4. Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matushita T, Kiyoku H, Sugimoto Y "InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L74 (1996)
5. Holonyak N (Jr.), Bevacqua S F "Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions" *Appl. Phys. Lett.* **1** 82 (1962)
6. Logan R A, White H G, Wiegman W "Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP $p-n$ junctions" *Appl. Phys. Lett.* **13** 139 (1968)
7. Matsunami H, Ikeda M, Suzuki A, Tanaka T "SiC blue LED's by liquid phase epitaxy" *IEEE Trans. Electron Devices* **24** 958 (1977)
8. Park R M, Troffer M B, Rouleau C M, DePuydt J M, Haase M A "p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth" *Appl. Phys. Lett.* **57** 2127 (1990)
9. Hasse M A, Qiu J, DePuydt J M, Cheng H "Blue-green laser diodes" *Appl. Phys. Lett.* **59** 1272 (1991)
10. Akasaki I, Hashimoto M "Infrared lattice vibration of vapor-grown AlN" *Solid State Commun.* **5** 851 (1967)
11. Maruska H P, Tietjen J J "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN" *Appl. Phys. Lett.* **15** 327 (1969)
12. Pankove J I, Miller E A, Berkeyheiser J E "GaN electroluminescent diodes" *RCA Review* **32** 383 (1971)
13. Dingle R, Shaklee K L, Leheny R F, Zetterstrom R B "Stimulated emission and laser action in gallium nitride" *Appl. Phys. Lett.* **19** 5 (1971)
14. Ejder E "Refractive index of GaN" *Phys. Status Solidi A* **6** 445 (1971)
15. Monemar B "Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra" *Phys. Rev. B* **10** 676 (1974)
16. Mandel G "Self-compensation limited conductivity in binary semiconductors. I. Theory" *Phys. Rev.* **134** A1073 (1964)
17. Ohki Y, Toyoda Y, Kobayasi H, Akasaki I "Fabrication and properties of a practical blue-emitting GaN m-i-s diode" *IOP Conf. Ser.* **63** 479 (1981)
18. Akasaki I, Amano H "Breakthroughs in improving crystal quality of GaN and invention of the $p-n$ junction blue-light-emitting diode" *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 9001 (2006) Invited Review Paper; Akasaki I, Amano H *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 3781 (2008) Erratum
19. Manasevit H M, Erdmann F M, Simpson W I "The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: IV. The nitrides of aluminum and gallium" *J. Electrochem. Soc.* **118** 1864 (1971)
20. Akasaki I, Sawaki N, Jpn. Patent 1,708,203, appl:1985.11.18; U.S. Patent 4,855,249; Manabe K, Kato H, Akasaki I, Hiramatsu K, Amano H, Jpn. Patent 3,026,087, appl:1989.3.1; U.S. Patent 5,122,845, etc.
21. Hiramatsu K, Itoh S, Amano H, Akasaki I, Kuwano N, Shiraiishi T, Oki K "Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE" *J. Cryst. Growth* **115** 628 (1991)
22. Akasaki I, Amano H, Koide Y, Hiramatsu K, Sawaki N "Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN ($0 < x \leq 0.4$) films grown on sapphire substrate by MOVPE" *J. Cryst. Growth* **98** 209 (1989)
23. Amano H, Akasaki I, Hiramatsu K, Koide N, Sawaki N "Effects of the buffer layer in metalorganic vapor phase epitaxy of GaN on sapphire substrate" *Thin Solid Films* **163** 415 (1988)

24. Monemar B, Bergman J P, Buyanova I A, Li W, Amano H, Akasaki I "Free excitons in GaN" *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1** e2 (1996)
25. Nakamura S "GaN growth using GaN buffer layer" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1705 (1991)
26. Chernov A A *Modern Crystallography* Vol. 3 *Crystal Growth* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 36) (Berlin: Springer-Verlag, 1984) p. 64
27. Amano H, Akasaki I, Kozawa T, Hiramatsu K, Sawaki N, Ikeda K, Ishii Y "Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN" *J. Luminescence* **40–41** 121 (1988)
28. Phillips J C *Bonds and Bands in Semiconductors* (New York: Academic Press, 1973)
29. Akasaki I, Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Sawaki N "Pure-blue electro-luminescence from Mg-doped GaN grown by MOVPE", Electrochemical Society 175th Meeting, SOTAPOCS-X, 673-SOA (Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1989)
30. Amano H, Kitoh M, Hiramatsu K, Akasaki I "Growth and luminescence properties of Mg-doped GaN prepared by MOVPE" *J. Electrochem. Soc.* **137** 1639 (1990)
31. Akasaki I, Amano H, Kito M, Hiramatsu K "Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN $p-n$ junction LED" *J. Luminescence* **48–49** 666 (1991)
32. Carlson T A, White R M "Measurement of the relative abundances and recoil-energy spectra of fragment ions produced as the initial consequences of x-ray interaction with CH₃I, HI, and DI" *J. Chem. Phys.* **44** 4510 (1966)
33. Li X, Coleman J J "Time-dependent study of low energy electron beam irradiation of Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.* **69** 1605 (1996)
34. Nakamura S, Mukai T, Senoh M, Iwasa N "Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139 (1992)
35. Van Vechten J A, Horning J D, Goldenberg B "Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 3662 (1992)
36. Nickel N H (Ed.) *Hydrogen in Semiconductors II* (Semiconductors and Semimetals, Vol. 61) (San Diego: Academic Press, 1999)
37. Akasaki I, Amano H "Conductivity Control of AlGa_n, fabrication of AlGa_n/GaN multi-heterostructure and their application to UV/blue light emitting devices" *MRS Symp. Proc.* **242** 383 (1992) Symposium held December 2–6, 1991, Boston
38. Yamasaki S, Asami S, Shibata N, Koike M, Manabe K, Tanaka T, Amano H, Akasaki I "p-type conduction in Mg-doped Ga_{0.91}In_{0.09}N grown by metalorganic vapor-phase epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* **66** 1112 (1995)
39. Murakami H, Asahi T, Amano H, Hiramatsu K, Sawaki N, Akasaki I "Growth of Si-doped Al_xGa_{1-x}N on (0001) sapphire substrate by metalorganic vapor phase epitaxy" *J. Cryst. Growth* **115** 648 (1991)
40. Akasaki I, Amano H, Itoh K, Koide N, Manabe K "GaN-based UV/blue light emitting devices" *IOP Conf. Ser.* **129** 851 (1992)
41. Nakamura S, Mukai T, Senoh M "Candela-class high-brightness InGa_n/AlGa_n double heterostructure blue light emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687 (1994)
42. Akasaki I, Amano H "Room temperature ultraviolet/blue light emitting devices based on AlGa_n/GaN multi-layered structure", in *Extended Abstract, 24th Intern. Conf. Solid State Devices and Materials* (1992) p. 327
43. Akasaki I, Amano H "Crystal growth and conductivity control of group III nitride semiconductors and their application to short wavelength light emitters" *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 5393 (1997)
44. Nagatomo T, Kuboyama T, Minamino H, Otomo O "Properties of Ga_{1-x}In_xN films prepared by MOVPE" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L1334 (1989)
45. Yoshimoto N, Matsuoka T, Sasaki T, Katsumi A "Photoluminescence of InGa_n films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* **59** 2251 (1991)
46. Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S, Yamada T, Mukai T "Superbright green InGa_n single-quantum-well-structure light-emitting diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L1332 (1995)
47. Amano H, Akasaki I "Fabrication and properties of GaN-based quantum well structure for short wavelength light emitter", in *Extended Abstract, Intern. Conf. Solid State Devices and Materials V-7* (1995) p. 683
48. Yamada M, Mitani T, Narukawa Y, Shioji S, Niki I, Sonobe S, Deguchi K, Sano M, Mukai T "InGa_n-based near-ultraviolet and blue-light-emitting diodes with high external quantum efficiency using a patterned sapphire substrate and a mesh electrode" *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L1431 (2002)
49. Bando K, Sakano K, Nobuchi Y, Shimizu Y "Development of high-bright and pure-white LED lamp" *J. Light Visual Environment* **22** 2 (1998)
50. Shimizu Y, Banno A "Light-emitting diode", Jpn. Pat. 2,927,279 (1999) in Japanese
51. Amano H, Asahi T, Akasaki I "Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer" *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L205 (1990)
52. Akasaki I, Amano H "MOVPE growth of high quality Al_xGa_{1-x}N/Ga_yIn_{1-y}N ($x \geq 0, y \leq 1$) heterostructure for short wavelength light emitter" *MRS Symp. Proc.* **339** 443 (1994)
53. Akasaki I, Amano H, Suemune I *IOP Conf. Ser.* **142** 7 (1996)
54. Takeuchi T, Sota S, Katsuragawa M, Komori M, Takeuchi H, Amano H, Akasaki I "Quantum-confined Stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells" *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L382 (1997)
55. Takeuchi T, Wetzell C, Yamaguchi S, Sakai H, Amano H, Akasaki I "Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect" *Appl. Phys. Lett.* **73** 1691 (1998)
56. Akasaki I, Amano H, Sota S, Sakai H, Tanaka T, Koike M "Stimulated emission by current injection from an AlGa_n/GaN/GaInN quantum well device" *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L1517 (1995)
57. Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Kiyoku H, Sugimoto Y "InGa_n-based multi-quantum well-structure laser diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L74 (1996)
58. Akasaki I, Sota S, Sakai H, Tanaka T, Koike M, Amano H "Shortest wave-length semiconductor laser diode" *Electron. Lett.* **32** 1105 (1996)
59. Iida K, Kawashima T, Miyazaki A, Kasugai H, Mishima S, Honshio A, Miyake Y, Iwaya M, Amano H, Akasaki I "350.9 nm UV laser diode grown on low-dislocation-density AlGa_n" *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L499 (2004)
60. Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Sugimoto Y, Kiyoku H "Room-temperature continuous-wave operation of InGa_n multi-quantum-well structure laser diodes" *Appl. Phys. Lett.* **69** 4056 (1996)
61. Pernot C, Hirano A, Iwaya M, Detchprohm T, Amano H, Akasaki I "Solar-blind UV photodetectors based on GaN/AlGa_n p-i-n photodiodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L387 (2000)
62. Fujii T, Tsuyukuchi N, Iwaya M, Kamiyama S, Amano H, Akasaki I "High on/off ratio in enhancement-mode Al_xGa_{1-x}N/GaN junction heterostructure field-effect transistors with p-type GaN gate contact" *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L1048 (2006)
63. Itoh K, Kawamoto T, Amano H, Hiramatsu K, Akasaki I "Metalorganic vapor phase epitaxial growth and properties of GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N layered structures" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 1924 (1991)
64. Takeuchi T, Amano H, Akasaki I "Theoretical study of orientation dependence of piezoelectric effects in wurtzite strained GaInN/GaN heterostructures and quantum wells" *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 413 (2000)
65. Yamamoto S, Zhao Y, Pan C C, Chung R B, Fujito K, Sonoda J, DenBaars S P, Nakamura S "High-efficiency single-quantum-well green and yellow-green light-emitting diodes on semipolar (2021) GaN substrates" *Appl. Phys. Exp.* **3** 122102 (2010)
66. Zhao Y, Tanaka S, Pan C-C, Fujito K, Fezell D, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S "High-power blue-violet semipolar (2021) InGa_n/GaN light-emitting diodes with low efficiency droop at 200 A/cm²" *Appl. Phys. Express* **4** 082104 (2011)
67. Takagi S, Enya Y, Kyono T, Adachi M, Yoshizumi Y, Sumitomo T, Yamanaka Y, Kumano T, Tokuyama S, Sumiyoshi K, Saga N, Ueno M, Katayama K, Ikegami T, Nakamura T, Yanashima K, Nakajima H, Tasai K, Naganuma K, Fuutagawa N, Takiguchi Y, Hamaguchi T, Ikeda M "High-power (over 100 mW) green laser diodes on semipolar 2021 GaN substrates operating at wavelengths beyond 530 nm" *Appl. Phys. Express* **5** 082102 (2012)