

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 2014

Выращивание кристалла GaN на сапфировой подложке методом низкотемпературного осаждения буферного слоя и получение кристалла GaN p-типа с помощью допирования магнием и дальнейшего облучения низкоэнергетическим электронным пучком

Х. Аmano

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

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

DOI: 10.3367/UFNr.2014.12.037745

Содержание

1. Предпосылки для исследований синих светодиодов (518).
2. Трудности создания высокоэффективных синих светодиодов на основе GaN (519).
3. Финансовая поддержка нашей лаборатории в середине 1980-х гг. и сложность выращивания GaN на сапфировой подложке (519).
4. Низкотемпературный буферный слой (519).
5. Получение GaN p-типа (520).
6. Попытки вырастить кристалл InGaN (521).
7. Вклад синих светодиодов на основе InGaN в энергосбережение (521).

Список литературы (522).

Это личная история одного из японских исследователей, принимавшего участие в разработке методов роста кристаллов нитрида галлия на сапфировой подложке. Эти разработки проложили путь к развитию "умного" телевидения и систем отображения с использованием синих светодиодов. Наиболее важные исследования были проведены в конце 1980-х гг. Обсуждаются предпосылки данной работы и процесс создания технологии, позволяющей выращивать кристаллы GaN и получать кристаллы GaN p-типа.

1. Предпосылки для исследований синих светодиодов

Чтобы показать значимость синих светодиодов, достаточно привести примеры того, как они изменили нашу жизнь. Нам, в особенности молодёжи, хорошо знакомы

такие вещи, как портативные игровые устройства, а также мобильные телефоны и смартфоны. Первое в мире портативное игровое устройство было выпущено в 1979 г. [1], а мобильные телефоны стали коммерчески доступными в 1984 г. [2]. Однако до конца 1990-х гг. дисплеи всех портативных игровых устройств и мобильных телефонов были монохромными. Поэтому я хотел бы отметить тот факт, что благодаря появлению синих светодиодов молодое поколение теперь может наслаждаться полноцветными портативными играми, мобильными телефонами и смартфонами. Сейчас применение синих светодиодов не ограничено дисплеями. Используя люминофоры, на основе синих светодиодов можно создавать источники белого света [3] для осветительных приборов.

Позвольте мне в этом введении коротко объяснить причину, по которой я заинтересовался разработкой синих светодиодов. Две огромные компьютерные компании, Майкрософт (Microsoft) и Эппл (Apple), были основаны соответственно Биллом Гейтсом (Bill Gates) и Полом Алленом (Paul Allen) в 1975 г. [4] и Стивом Джобсом (Steve Jobs) и Стефаном Возняком (Stephen Wozniak) в 1976 г. [5]. С тех пор рынок компьютеров, а в особенности персональных компьютеров (ПК), невероятно вырос [6]. В то время, когда эти компании были только основаны, почти во всех дисплеях и телевизорах использовались электронно-лучевые трубки, и они были слишком громоздкими для использования в ноутбуках. Помимо этого, большие телевизоры с электронно-лучевыми трубками были неудобны для маленьких японских домов. Поэтому я очень заинтересовался, когда в 1982 г. увидел, что одной из тем дипломных работ в Лаборатории Акасаки университета Нагоя были синие светодиоды на основе нитридов. Я выбрал эту лабораторию, когда был наивным студентом и думал, что мне будет легко понять эту тему. Я считал, что если я смогу получить синие светодиоды, то я улучшу уровень жизни людей,

Х. Аmano (H. Amano). Department of Electrical Engineering and Computer Science, Venture Business Laboratory, Akasaki Research Center, Nagoya University, Japan

сделав возможным создание настенных телевизоров и элегантных ПК. Другими словами, я думал, что я именно мир. Конечно, я не мог тогда осознать сложности данной проблемы.

2. Трудности создания высокоэффективных синих светодиодов на основе GaN

Для того чтобы вырастить кристаллы GaN из раствора, необходимы очень высокие значения давления и температуры — порядка тех, которые нужны для роста алмаза, или даже больше [7, 8]. Поэтому, чтобы уменьшить давление и температуру, необходимые для роста GaN, нужно использовать химическую реакцию. Приходится также использовать инородные подложки. В качестве источника азота при синтезе GaN мы выбирали аммиак [9], так как молекулы азота инертны и не могут активно взаимодействовать с металлическим галлием. Аммиак очень активен при температурах около 1000 °С, которые необходимы для синтеза GaN, поэтому выбор возможных материалов подложки был ограничен.

Сапфир был одним из самых перспективных материалов для подложки, поскольку он устойчив при высоких температурах и слабо взаимодействует с аммиаком [10]. Однако наиболее серьёзная проблема, связанная с использованием сапфира, заключается в большом несоответствии его решётки и решётки GaN, достигающем 16 % для каждой плоскости (0001). Некоторые исследователи считают, что в случае гетероэпитаксиального роста несоответствие решёток должно быть меньше нескольких процентов (см., например, [11]), так что при несоответствии в 16 % рост кристалла становится практически невозможным.

В 1971 г. профессор Жак Панков (Jacques Pankove) разработал первые синие светодиоды на основе GaN. Они имели структуру металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) и были изготовлены методом газовой фазной хлоридно-гидридной эпитаксии (hydride vapor phase epitaxy, HVPE), при котором происходит химическая реакция между галлием и хлороводородом, приводящая к формированию GaCl и аммиака [12]. В то время рост GaN р-типа считался невозможным из-за самокомпенсации (см., например, [13]). Данный эффект заключается в том, что при допировании примесными акцепторами генерируется такое же количество собственных доноров, таких как азотные вакансии, которые компенсируют акцепторы.

Другой причиной, по которой так сложно получить синие светодиоды, является чувствительность человеческого глаза. Отклик человеческого глаза на синий свет составляет всего лишь 3 % от отклика на жёлто-зелёный свет на длине волны 555 нм [14].

3. Финансовая поддержка нашей лаборатории в середине 1980-х гг. и сложность выращивания GaN на сапфировой подложке

Позвольте мне вернуться к началу 1980-х гг. В 1967 г. профессор Исаму Акасаки (Isamu Akasaki) начинает исследования нитридов [15] в MRIT (Matsushita Research Institute Tokyo), теперь Панасоник (Panasonic), впервые изучая порошок AlN. Затем в его группе начали выращивать GaN, используя метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), и наблюдали катодолюминесцен-

цию этого материала. Впоследствии группа Акасаки переключилась на метод HVPE и в конце 1970-х гг. изготовила синий светодиод МДП-типа с конфигурацией "перевернутого кристалла" ("flip-chip") [16]. К сожалению, в MRIT решили свернуть проект по синим светодиодам на основе GaN, и в 1981 г. профессор Акасаки перешёл из MRIT в Университет Нагоя. Я попал в его лабораторию в 1982 г., будучи студентом.

Проблема изготовления синих светодиодов МДП-типа методом HVPE заключалась в том, что скорость роста была очень большой и было невозможно контролировать толщину слоя диэлектрика в структуре МДП-типа. Следовательно, не было возможности контролировать рабочее напряжение. Профессор Акасаки также заметил сложности роста GaN при применении метода МЛЭ. В связи с этим он решил выращивать GaN методом осаждения металлоорганических соединений из газовой формы (МОС-гидридная эпитаксия, или MOVPE). В то время исследования нашей лаборатории не имели значительной финансовой поддержки (см., например, [17]). К тому же ещё не было коммерчески доступной системы МОС-гидридной эпитаксии, предназначенной для роста GaN. В связи с этим было невозможно купить систему МОС-гидридной эпитаксии, и в 1982 г. студент-дипломник на два года старше меня разработал первый реактор для МОС-гидридной эпитаксии вертикального типа [18]. На тот момент скорость потока была настолько малой, что мы не могли выращивать кристаллы GaN, используя в качестве газ-носителя водород. Я попытался визуализировать распределение потоков, используя реакцию между $TiCl_4$ и H_2O , при которой получается порошок TiO_2 . В результате я обнаружил, что при использовании водорода в качестве газ-носителя скорость потока будет недостаточной.

В 1984 г. аспирант, а ныне доктор Ясуо Коиде (Yasuo Koide) начал работу в лаборатории профессора Акасаки по изучению AlGaIn и AlN, в то время как я сосредоточился на росте GaN. По опыту я знал, что скорость потока будет недостаточной, если я буду использовать старую конфигурацию трубок подачи газа в реакторе. Поэтому я собрал все трубки подачи газа в одну линию подачи газа и увеличил скорость потока с нескольких $cm\ s^{-1}$ до более чем $4\ m\ s^{-1}$ [19]. Затем мне удалось вырастить кристалл GaN на сапфировой подложке, несмотря на то что я использовал водород в качестве газ-носителя. Однако поверхность получалась очень шероховатой и качество кристалла было очень низким.

Я пытался выращивать кристалл GaN множество раз, изменяя температуру роста, скорость потока газ-носителя и газ-источника, конфигурацию линейных трубок, форму подложкодержателя и другие параметры. Но вырастить высококачественный кристалл GaN с ровной поверхностью мне так и не удалось. Проблема большого несоответствия решёток в 16 % была слишком сложной для дипломной работы. Так что почти два года прошли безуспешно.

4. Низкотемпературный буферный слой

В феврале 1985 г. моё обучение подходило к концу и мы вместе с иностранным студентом решили начать обучение в аспирантуре с апреля. Пока все другие японские студенты отдыхали после защиты диплома, я в одиночку

проводил эксперименты. В то время доктор Коиде выращивал Al-содержащие нитриды, такие как AlN и AlGaIn, а я выращивал кристаллы GaN. Когда мы сравнили его Al-содержащие кристаллы и мой GaN, поверхность его кристаллов показалась нам более ровной. Поэтому я предположил, что AlN может быть использован для эффективного роста GaN с лучшей морфологией поверхности. Я пробовал вырастить тонкий слой AlN на поверхности сапфира непосредственно перед ростом GaN. Тогда я понимал, что эпитаксиальная температура для AlN должна быть выше 1200 °C. Поскольку старый генератор плохо работал, невозможно было достичь температуры 1200 °C. Однако я неожиданно вспомнил одно из обсуждений в лаборатории. Доктор Саваки (Sawaki) был в то время доцентом и объяснял процесс роста фосфида бора (BP) на кремнии [20], когда несоответствие решёток достигает 16 %. Он рассказал, как увеличивает эффективность подачи фосфора как газа-источника непосредственно перед ростом BP и упомянул, что атомы фосфора, скорее всего, служат центрами нуклеации. Поэтому я подумал, что небольшой слой AlN, осаждённый при малой температуре, может быть источником центров нуклеации. Последовательность температур в процессе роста показана на рис. 1. Обычно я заглядывал внутрь реактора во время роста, чтобы убедиться в наличии интерференционной картины на подложке, по которой я мог проверить, подан ли газ-источник. Но в тот момент я был уставшим и забыл посмотреть на интерференционную картину. Когда я достал образец из реактора и увидел, что его поверхность идеально ровная и он полностью прозрачен, я подумал: "Я сделал ошибку! Я забыл пустить триметилгаллий!"

Но, подумав ещё немного, я понял, что не ошибся.

Я изучил поверхность на интерференционном микроскопе Номарского и обнаружил, что мне удалось вырастить кристалл GaN с атомарно-гладкой поверхностью, как показано на рис. 2. Последовав совету профессора Акасаки, я определил качество кристаллической структуры, а также её оптические и электрические свойства. Все характеристики оказались превосходными по сравнению с предыдущими попытками. Описанный процесс называют технологией "низкотемпературного буферного слоя", и многие исследователи по всему миру использовали данный метод [21–37].

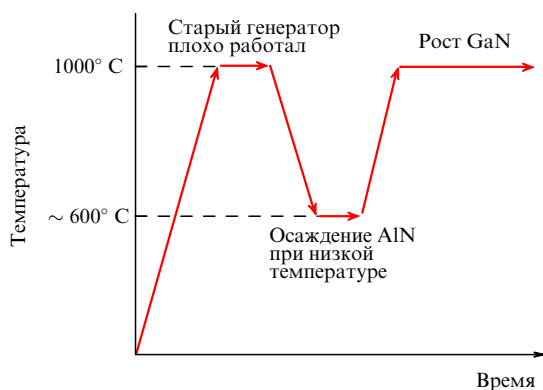


Рис. 1. Последовательность температур подложкодержателя при росте GaN на сапфировой подложке при использовании низкотемпературного буферного слоя AlN.

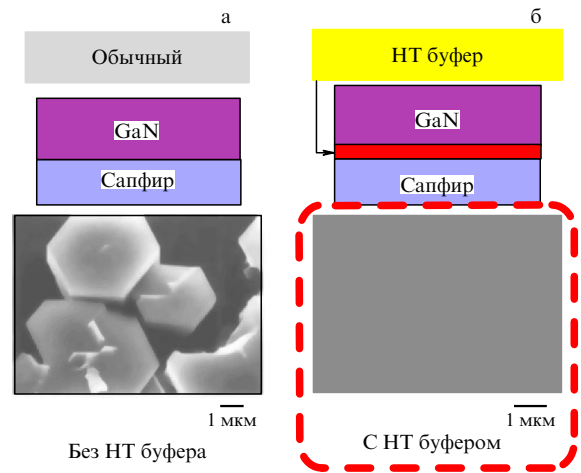


Рис. 2. Изображения сканирующей электронной микроскопии GaN на сапфировой подложке (0001) без (а) и с (б) низкотемпературным (HT) буферным слоем AlN [19].

5. Получение GaN p-типа

Следующей задачей было получение GaN p-типа. Я множество раз выращивал GaN, допированный цинком, но все образцы либо имели слишком большое сопротивление, либо были n-типа. В 1987 г. во время обучения в аспирантуре я наблюдал резкое увеличение экситонного излучения GaN, допированного цинком и выращенного на с- или а-плоскости сапфира при криогенной температуре [22]. Я также измерил деформационный потенциал кристалла GaN. Полученные результаты показались мне очень интересными, и я решил представить их на ежегодной осенней встрече Японского общества прикладной физики, проходившей в Университете Нагоя. Однако я был очень удивлён, что на мою презентацию пришли только четыре человека: председатель, профессор Акасаки, один незнакомый мне человек и я. В то время исследователи больше интересовались другими композиционными полупроводниками, такими как GaAs и ZnSe, и исследователей, изучавших GaN, было меньшинство. Помимо этого, в 1988 г., во время командировки в качестве аспиранта, я обнаружил, что синяя эмиссия, связанная с наличием цинка, необратимо усиливается во время измерений катодоллюминесценции, как показано на рис. 3 [38]. Я назвал этот процесс облучением низкоэнергетическим электронным пучком (ОНЭЭП). Но даже после ОНЭЭП кристалл GaN, допированный цинком, не обладал p-проводимостью. Это явление уже было описано русским учёным в статье [39].

В 1989 г. я стал сотрудником Лаборатории Акасаки Университета Нагоя. Когда я прочитал учебник "Связи и зоны в полупроводниках" (Bonds and Bands in semiconductors), написанный доктором Дж.К. Филлипсом (J.C. Phillipps) [40], меня очень заинтересовал один график. На нём показано, что магний является лучшим активатором акцепторов, чем цинк. Однако источник магния, bis-Cr₂Mg, был слишком дорогим, поэтому я попросил профессора Акасаки дать разрешение на его покупку. Профессор любезно согласился, и после нескольких месяцев ожидания я получил необходимые материалы. Вместе с моим сотрудником Масахиро Кито (Masahiro Kito), тогда ещё студентом, я вырастил множество образцов, допированных магнием.

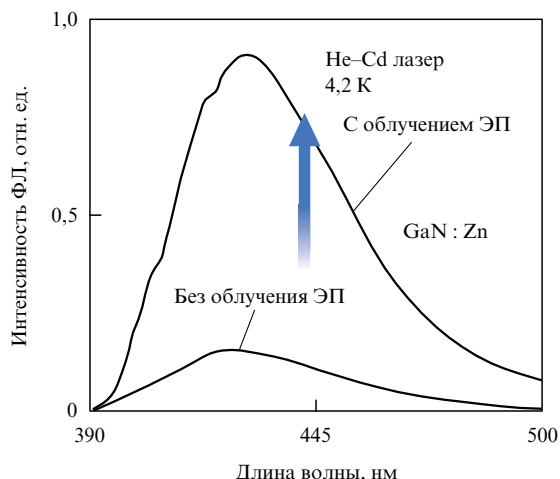


Рис. 3. Изменение интенсивности синей фотолюминесценции (ФЛ) GaN, легированного цинком, после его облучения электронным пучком (ЭП) [38].

Здесь я бы хотел упомянуть новаторскую работу 1972 г. доктора Х.П. Маруска (H.P. Maruska) [41], который в то время был студентом Стэнфордского университета. Он смог изготовить первый в мире фиолетовый светодиод МДП-типа, используя GaN, легированный магнием.

Наши образцы GaN, легированного магнием, имели большое сопротивление непосредственно после окончания роста. Но после ОНЭЭП некоторые образцы демонстрировали поведение р-типа в результате измерений термозондом. Я знал, что термозонд ненадежен и что никто не поверит в наличие р-проводимости на основе этих измерений. Поэтому Масахиро Кито провёл измерения эффекта Холла для данных образцов и, наконец, стало ясно, что мы впервые в мире получили GaN р-типа. Мы также изготовили ультрафиолетовый светодиод на р–п-переходе, как показано на рис. 4 [42–45]. Вскоре после этого группа доктора Шуджи Накамура (Shuji Nakamura) также использовала ОНЭЭП [46, 47]. В 1992 г. доктор Накамура заявил, что GaN р-типа может быть получен путём простого термического отжига [48]. На сегодняшний день все компании, производящие светодиоды, используют термический отжиг.

Механизм проводимости р-типа включает в себя десорбцию водорода вблизи магниевых акцепторов, как показано на рис. 4. Это было впервые отмечено про-

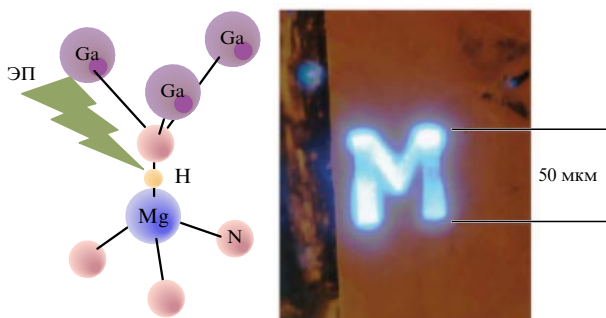


Рис. 4. Схематическое изображение активации магния, легированного водородом, в GaN [48] и распределение электролюминесценции светодиода, в котором электронным пучком была облучена только область буквы "M" [41].

фессором Дж.А. Ван Вехтенем (J.A. Van Vechten) [49], а затем экспериментально подтверждено доктором Накамура [48].

6. Попытки вырастить кристалл InGaN

Следующей важной для нас задачей было получение чисто синего излучения с использованием межзонного перехода, поэтому мы пытались выращивать кристалл InGaN. Однако это тоже было очень сложно, и нам лишь удалось вырастить InGaN с содержанием индия менее чем 1,7% [50].

В 1989 г. группа доктора Такаши Мацуока (Takashi Matsuoka) в NTT (Nippon Telegraph and Telephone) заявила об успешном росте InGaN при подаче огромного количества аммиака и об использовании азота в качестве газа-носителя [51]. Они также наблюдали сине-фиолетовую фотолюминесценцию (ФЛ) при температуре 77 К, указывающую на содержание индия [52]. При комнатной температуре наблюдалось жёлтое излучение, связанное с переходами между глубокими уровнями. Механизм включения индия в кристалле InGaN был прояснён термодинамическим анализом, проведённым профессором Акинори Коукиту (Akinori Koukitsu) и др. [53, 54].

Наконец, комбинируя технологию роста высококачественного кристалла при помощи низкотемпературного буферного слоя с технологиями роста кристаллов р-типа и кристаллов InGaN, в 1993 г. Корпорация Ничиа (Nichia Corporation) впервые в мире успешно наладила выпуск синих светодиодов с двойной гетероструктурой на основе InGaN [55]. Кроме того, в 1995 г. они изготовили светодиоды на одиночной квантовой яме [56], что было очень важным этапом развития методов увеличения эффективности нитридных светодиодов, так как в очень узкой квантовой яме подавляется квантово-размерный эффект Штарка [57] и увеличивается вероятность перехода [58].

7. Вклад синих светодиодов на основе InGaN в энергосбережение

В заключение позвольте мне объяснить, как светодиоды на основе InGaN могут улучшить ситуацию с электричеством, особенно в Японии. Многие помнят сильное землетрясение в восточной Японии и разрушение атомных электростанций в 2011 г. На данный момент не работает ни одна из 48 атомных электростанций в Японии [59]. До 2011 г. около 30% электричества Японии вырабатывалось на ядерных реакторах. Это значит, что нам необходимо найти способ компенсировать потерю 30% электрических ресурсов Японии. По прогнозам Департамента энергии США, более 70% осветительных приборов США к 2030 г. будут заменены светодиодными осветительными устройствами, что приведёт к снижению потребления электричества на 7% [60]. В Японии ожидается гораздо более быстрый процесс внедрения светодиодных осветительных устройств на рынок. По прогнозу японской исследовательской компании к 2020 г. более 70% устройств общего освещения будут заменены светодиодными источниками [61].

А ещё более важно, что мы можем разработать и поставлять компактные осветительные системы для молодого поколения, в особенности для детей в удалённых регионах без доступа к электричеству. На рисунке 5



Рис. 5. Ночное изображение Земли, предоставленное NASA [61].

показано ночное изображение Земли, предоставленное NASA [62]. Используя светодиодный источник с панелью солнечных элементов и батарей, дети могут читать книги и учиться в тёмное время суток, как показано на вставках к рис. 5.

Наконец, я хотел бы обратиться к юным исследователям. Когда мы научились использовать низкотемпературный буфер, я был 24-летним студентом, а когда мы впервые получили кристалл GaN р-типа, мне было 28 лет. Конечно, мне повезло в том, что я проводил исследования под блестящим руководством профессора Акасаки и многих других упомянутых коллег. Сейчас уровень научных лабораторий и их финансирование гораздо выше, чем в 1980-е гг., поэтому я хотел бы, чтобы молодое поколение билось над задачами, решение которых в дальнейшем сможет значительно повысить уровень жизни людей. Таким образом молодое поколение сможет создать лучший мир для себя.

Благодарности

Я бы хотел поблагодарить следующих людей: Исаму Акасаки (Isamu Akasaki), Нобухико Саваки (Nobuhiko Sawaki), Казумаса Хирамату (Kazumasa Hiramatsu), Шигеру Тамура (Shigeru Tamura), Ацуси Шимизу (Atsushi Shimizu), Ясую Коиде (Yasuo Koide), Кенджи Ито (Kenji Itoh), Такахиро Козава (Takahiro Kozawa), Масахиро Кито (Masahiro Kito), Коуичи Нанивае (Koichi Naniwae); бывших студентов Лаборатории Акасаки Университета Нагоя, Сатоши Камияма (Satoshi Kamiyama), Тецуя Такеучи (Tetsuya Takeuchi) и Мотоаки Ивая (Motoaki Iwaya); бывших студентов Лаборатории Акасаки и Аmano Университета Мейджо, Масахито Ямагучи (Masahito Yamaguchi), Йошио Хонда (Yoshio Honda), Гуангджу Джу (Guangju Ju), Каддоура Лехала (Kaddour Lekhal) и Сийонг Бае (Siyoung Baе); студентов Лаборатории Аmano, Ямагучи и Хонда Университета Нагоя, Аки Эгучи (Aki Eguchi), Масако Ясуи (Masako Yasui), Йоко Тацуми (Yoko Tatsumi), Томоко Хосое (Tomoko Hosoe), Мичинари Хамагучи (Michinari Hamaguchi), Хидейо Куниеда (Hideyo Kunieda), Йошихито Ватанабе (Yoshihito Watanabe), Ясую Сузуоки (Yasuo Suzuoki) и Сеичи Мацуо (Seichi Matsuo); сотрудников Университета Нагоя, Коичи Ота (Koichi Ota), Наоки Шибата (Naoki Shibata), Нобуо Оказаки (Nobuo Okazaki), Катсухиде Манабе (Katsuhide Manabe), Мичинари Сасса (Michinari Sassa), Хисаки Като (Hisaki Kato), Масахиро Котаки (Masahiro Kotaki) и Тадаши Арашима

(Tadashi Arashima); сотрудников Тойода Госеи (Toyoda Gosei), Масафуми Хашимото (Masafumi Hashimoto), Акира Хирано (Akira Hirano), Масамичи Иппонматсу (Masamichi Ipponmatsu), Сирил Перно (Cyril Pernot), Хидемаса Томосава (Hidemasa Tomosawa) и Тошихико Каи (Toshihiko Kai); сотрудников UVCR и Никкисо (Nikkiso).

Наконец, я бы хотел выразить глубокую благодарность моим родителям Йошико (Yoshiko) и Татсуджи Аmano (Tatsuji Amano), моему брату Такаши Аmano (Takashi Amano) и моей семье Касуми (Kasumi), Ая (Aya) и Мицуру Аmano (Mitsuru Amano).

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

Список литературы

1. History of handheld game consoles, http://gaming.wikia.com/wiki/History_of_handheld_game_consoles
2. Mobile phone, http://en.wikipedia.org/wiki/Mobile_phone
3. Schlotter P, Schmidt P, Schneider J *Appl. Phys. A* **64** 417 (1997)
4. BBC, 15 June 2006 "Bill Gates: A timeline", <http://news.bbc.co.uk/2/hi/business/5085630.stm>
5. Encyclopedia of World Biography "Steve Jobs Biography", <http://www.notablebiographies.com/Ho-Jo/Jobs-Steve.html>
6. Maximizing Progress, Platform Wars — History of Emergent Standards, <http://www.maximizingprogress.org/2012/03/platform-wars-history-of-emergent.html>
7. Porowski S, Grzegory I *J. Cryst. Growth* **178** 174 (1997)
8. Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H *Nature* **176** 51 (1955)
9. Johnson W C, Parsons J B, Crew M C *J. Phys. Chem.* **36** 7 (1932)
10. Maruska H P, Tietjen J J *Appl. Phys. Lett.* **15** 327 (1969)
11. Frank F C, van der Merwe J H *Proc. R. Soc. London A* **198** 205 (1949)
12. Pankove J I, Miller E A, Richman D, Berkeyheiser J E *J. Luminescence* **4** 63 (1971)
13. Mandel G *Phys. Rev.* **134** A1073 (1964)
14. Например, зависимость $V(\lambda)$, скорректированная Восом (Vos) (1978) на сайте, <http://www.cvrl.org/> (© Copyright 1995–2015 Color and Vision Research Labs)
15. Akasaki I, Hashimoto M *Solid State Commun.* **5** 851 (1967)
16. Ohki Y, Toyoda Y, Kobayashi H, Akasaki I *IOP Conf. Ser.* **63** 479 (1982)
17. MEXT, 2.1 R&D Expenditures, <http://www.mext.go.jp/english/whitepaper/1302651.htm>
18. Hashimoto M, Amano H, Sawaki N, Akasaki I *J. Cryst. Growth* **68** 163 (1984)
19. Amano H, Sawaki N, Akasaki I, Toyoda Y *Appl. Phys. Lett.* **48** 353 (1986)
20. Nishinaga T, Mizutani T *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** 753 (1975)
21. Amano H, Akasaki I, Hiramatsu K, Koide N, Sawaki N *Thin Solid Films* **163** 415 (1988)
22. Amano H, Hiramatsu K, Akasaki I *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L1384 (1988)
23. Akasaki I, Amano H, Koide Y, Hiramatsu K, Sawaki N *J. Cryst. Growth* **98** 209 (1989)
24. Amano H, Asahi T, Akasaki I *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L205 (1990)
25. Hiramatsu K, Amano H, Akasaki I, Kato H, Koide N, Manabe K *J. Cryst. Growth* **107** 509 (1991)
26. Hiramatsu K, Itoh S, Amano H, Akasaki I, Kuwano N, Shiraishi T, Oki K *J. Cryst. Growth* **115** 628 (1991)
27. Kuwano N, Shiraishi T, Koga A, Oki K, Hiramatsu K, Amano H, Itoh K, Akasaki I *J. Cryst. Growth* **115** 381 (1991)
28. Nakamura S *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 1620 (1991)
29. Murakami H, Asahi T, Amano H, Hiramatsu K, Sawaki N, Akasaki I *J. Cryst. Growth* **115** 648 (1991)
30. Kuznia J N, Khan M A, Olson D T, Kaplan R, Freitas J J *Appl. Phys.* **73** 4700 (1993)

31. Kim S T, Amano H, Akasaki I, Koide N *Appl. Phys. Lett.* **64** 1535 (1994)
32. Sasaoka T, Matsuoka T *J. Appl. Phys.* **77** 192 (1995)
33. Le Vaillant J M, Bisaro R, Oliver J, Durand O, Duboz J Y, Ruffenach Clur S, Briot O, Gil B, Aulombard R L *Mater. Sci. Eng. B* **50** 32 (1997)
34. Iwaya M, Takeuchi T, Yamaguchi S, Wetzel C, Amano H, Akasaki I *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L316 (1998)
35. Le Vaillant Y M, Bisaro R, Olivier J, Durand O, Duboz J-Y, Ruffenach-Clur S, Briot O, Gil B, Aulombard R L *J. Cryst. Growth* **189–190** 282 (1998)
36. Kobayashi Y, Akasaki I, Kobayashi N *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1208 (1998)
37. Ito T, Ohtsuka K, Kuwahara K, Sumiya M, Takano Y, Fuke S *J. Cryst. Growth* **205** 20 (1999)
38. Amano H, Akasaki I, Kozawa T, Hiramatsu K, Sawaki N, Ikeda K, Ishii Y *J. Luminescence* **40–41** 121 (1988)
39. Saparin G V, Obyden S K, Chukichev M V, Popov S J *J. Luminescence* **31–32** 684 (1984)
40. Phillips J C *Bonds and Bands in Semiconductors* 1st ed. (New York: Academic Press, 1973)
41. Maruska H P, Rhines W C, Stevenson D A *MRS Bull.* **7** 777 (1972)
42. Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L2112 (1989)
43. Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I *J. Electrochem. Soc.* **137** 1639 (1990)
44. Akasaki I, Amano H, Kito M, Hiramatsu K *J. Luminescence* **48–49** 666 (1991)
45. Akasaki I, Amano H, Murakami H, Sassa M, Kato H, Manabe K *J. Cryst. Growth* **128** 379 (1993)
46. Nakamura S, Senoh M, Mukai T *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1708 (1991)
47. Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, Mukai T *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1258 (1992)
48. Nakamura S, Mukai T, Senoh M, Iwasa N *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139 (1992)
49. Van Vechten J A, Zook J D, Horning R D, Goldenberg B *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 3662 (1992)
50. Kozawa T, Master's Thesis (Nagoya: Nagoya Univ., 1987)
51. Matsuoka T, Tanaka H, Sasaki T, Katsui A *IOP Conf. Ser.* **106** 141 (1990)
52. Yoshimoto N, Matsuoka T, Sasaki T, Katsui A *Appl. Phys. Lett.* **59** 2251 (1991)
53. Koukitu A, Takahashi N, Taki T, Seki H *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L673 (1996)
54. Koukitu A, Taki T, Takahashi N, Seki H *J. Cryst. Growth* **197** 99 (1999)
55. Nakamura S, Senoh M, Mukai T *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L8 (1993)
56. Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L797 (1995)
57. Amano H, Akasaki I, in *Extended Abstract, Intern. Conf. Solid State Devices and Materials V-7* (1995) p. 683
58. Takeuchi T, Sota S, Katsuragawa M, Komori M, Takeuchi H, Amano H, Akasaki I *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L382 (1997)
59. Slide 1, http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/001/pdf/001_02_001.pdf (на японском языке)
60. U.S. Department of Energy, Energy Savings Potential of Solid-State Lighting in General Illumination Applications, Jan. 2012, 4, http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_energy-savings-report_jan-2012.pdf
61. Fuji Chimera Research Institute, Inc., 2014 LED Related Market Survey, 41 (2014)
62. EO, NASA Earth Observatory. Earth at Night 2012, <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/NightLights/page3.php>