

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 2014

# История изобретения эффективных синих светодиодов на основе InGaN

Ш. Накамура

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

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

DOI: 10.3367/UFNr.2014.12.037747

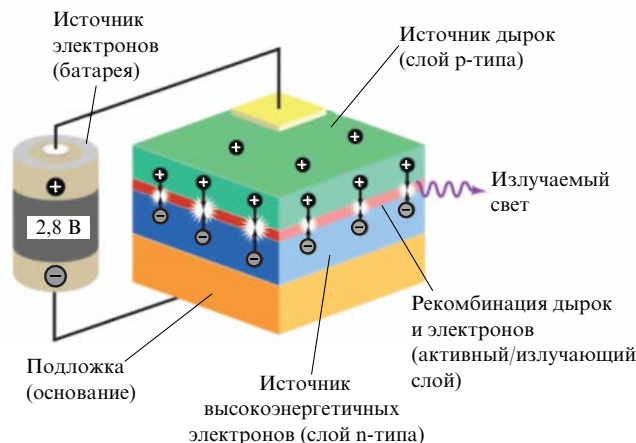
## Содержание

1. Введение: значение изобретения белых светодиодов (524).
  2. Выбор материала: ZnSe или GaN (525).
  3. Исследование GaN (525).
  4. Исследование InGaN (528).
    - 4.1. Устройства на основе InGaN. 4.2. Свойства материала InGaN.
  5. История развития светодиодов на основе InGaN (532).
    - 5.1. Световая отдача. 5.2. Важные этапы на пути к белому светодиоду. 5.3. Вклады в создание эффективного синего светодиода.
  6. Взгляд в будущее (534).
- Список литературы (535).

## 1. Введение: значение изобретения белых светодиодов

На рисунке 1 показаны основные элементы эффективного светодиода с двойной гетероструктурой (ДГ). Это оптоэлектрическое устройство состоит из полупроводниковых материалов и представляет собой активный излучающий слой, помещённый между слоями n- и p-типа. Для слоя полупроводника n-типа характерен избыток высокоэнергетичных электронов, в то время как в полупроводнике p-типа наблюдается избыток электронных вакансий, где электрон может находиться на более низком энергетическом уровне. Эти вакансии также называют дырками, они положительно заряжены и подвижны. Разность энергий между высоким и низким энергетическими состояниями электрона называется шириной запрещённой зоны материала. В светодиодах с ДГ ширина запрещённой зоны активного слоя меньше, чем у слоёв n- и p-типа.

При прямом включении светодиода с ДГ в цепь с использованием батарей (или любого другого источника постоянного тока) электроны и дырки впрыскиваются в активный слой соответственно из слоёв n- и p-типа.

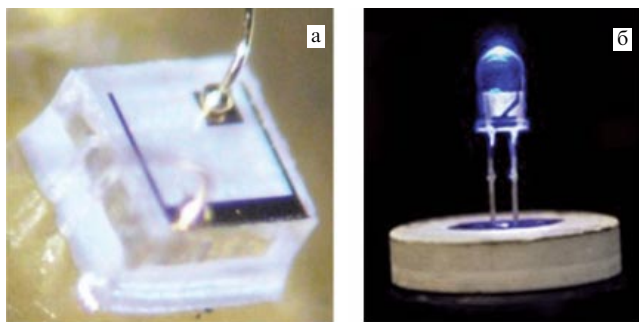


**Рис. 1.** Схематическое изображение светодиода с двойной гетероструктурой (ДГ), работающего от батареи напряжением 2,8 В. Внутри активного излучающего слоя электроны и дырки рекомбинируют и излучают свет с энергией, равной ширине запрещённой зоны этого слоя. Высокоэнергетичные электроны движутся от отрицательного контакта батареи к положительному, отдавая энергию фотону в активном слое.

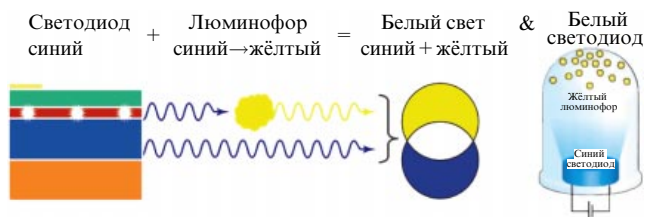
Носители заряда с разными знаками радиационно рекомбинируют в активном слое, излучая фотоны. В светодиодах с ДГ этот процесс очень эффективен, так как ширина запрещённой зоны активного слоя меньше, чем у слоёв n- и p-типа, и носители заряда в нём оказываются запертыми (см. также рис. 7). Энергия излучённых фотонов примерно равна ширине запрещённой зоны активного материала. Таким образом, меняя значение ширины запрещённой зоны активного слоя, можно получать фотоны различных энергий.

В 1980-х гг. все известные материалы с необходимыми для излучения синего света свойствами имели недостатки, исключающие возможность создания эффективных синих светодиодов. Одним из возможных кандидатов был нитрид галлия (GaN), однако в то время не существовало технологии для создания активного слоя или слоя p-типа. В конечном счёте эти проблемы были решены, и в 1993 г. Накамура и др. [1] создали первый эффективный синий светодиод на основе GaN. На

Ш. Накамура (Sh. Nakamura), University of California, Santa Barbara, CA, USA



**Рис. 2.** (а) Изображение синего светодиода на основе GaN с присоединёнными золотыми контактами (размер диода: 0,4 мм × 0,4 мм) и (б) тот же светодиод, заключённый в корпус для коммерческого использования [1].



**Рис. 3.** От синего светодиода к белому светодиоду. Часть синего света, излучённого синим светодиодом, преобразуется при помощи люминофора в цвета с более низкой энергией, например, жёлтый. Человеческий глаз воспринимает комбинацию синего и жёлтого света как белый свет. Синий светодиод в пластиковом корпусе с люминофором образует белый светодиод [3].

рисунке 2 показаны увеличенные изображения светодиода на основе GaN без корпуса и в корпусе.

С появлением синих светодиодов стало возможно создавать высокоэффективные источники белого света. Это достигается путём преобразования части синего света, излучённого светодиодом, в жёлтый свет с помощью люминофора [2]. Человеческим глазом комбинация синего и жёлтого света воспринимается как белый свет. Белый светодиод можно создать, добавив люминофор в пластиковый корпус, в котором находится синий светодиод (рис. 3). Белый свет высокого качества можно также получить, смешав синий свет с другими цветами, включая красный и зелёный [3].

Белые светодиоды могут значительно усовершенствовать многие аспекты прикладной физики. Но, пожалуй, самое важное свойство белых светодиодов заключается в возможности генерировать белый свет с эффективностью, которая прежде была невозможна. Величина световой отдачи, равная отношению мощности произведённого света к количеству потреблённой электрической мощности, увеличивалась на протяжении веков, начиная с масляных ламп ( $0,1 \text{ лм Вт}^{-1}$ ) в 15 тысячелетии до н.э., ламп накаливания ( $16 \text{ лм Вт}^{-1}$ ) в XIX веке, до флуоресцентных ламп ( $70 \text{ лм Вт}^{-1}$ ) в XX веке и светодиодов ( $300 \text{ лм Вт}^{-1}$ ) в XXI веке (см. также рис. 15).

Такое значительное увеличение эффективности позволяет теперь экономить большое количество энергии. По последним прогнозам, к 2030 г. благодаря широкому использованию белых светодиодов будет сэкономлено почти 261 ТВт ч электроэнергии [4]. Это соответствует экономии примерно 40 % электроэнергии в 2030 г. Более того, подобное снижение энергопотребления должно в 2030 г. привести к закрытию по крайней мере 30 гига-

ваттных электростанций и к возможности избежать производства 185 млн тонн углекислого газа.

## 2. Выбор материала: ZnSe или GaN

В 1980-х гг. два материала считались потенциальными кандидатами для создания эффективных синих светодиодов: селенид цинка (ZnSe) и GaN [5].

Кристалл ZnSe можно вырастить на подложке из монокристаллического арсенида галлия (GaAs) при несоответствии решёток ZnSe и GaAs всего 0,3 %, что позволяет получить материал высокого качества. С другой стороны, для GaN не существовало подходящей подложки и исследователям приходилось выращивать кристаллы GaN на сапфире. Большое несоответствие решёток ( $\sim 16\%$ ) приводило к росту сильно повреждённых кристаллов с высокой плотностью дислокаций.

Когда я занялся этой областью исследований в 1989 г., кристаллы ZnSe выращивали на GaAs с плотностью дислокаций меньше чем  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Этот материал был очень популярен среди учёных благодаря высокому качеству его кристаллической структуры и общепринятому мнению, что для создания оптически функциональных светодиодов с высокой эффективностью и долгим сроком службы необходима плотность дислокаций меньше  $10^3 \text{ см}^{-2}$  [5]. Большинство исследователей работали в этой области. Однако кристаллы GaN выращивались на сапфире и имели плотности дислокаций порядка  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . Неудивительно, что лишь несколько исследователей работали в этой области, и среди них прежде всего нобелевские лауреаты профессор Исаму Акасаки (Isamu Akasaki) и в то время ещё его аспирант, Хироши Аmano (Hiroshi Amano).

Наглядно продемонстрировать популярность ZnSe по сравнению с GaN можно по посещаемости исследователями наиболее популярной в Японии конференции по прикладной физике. На конференции Японского общества прикладной физики (ISAP) в 1992 г. примерно 500 человек посещали секции, посвящённые ZnSe, в то время как на секциях, посвящённых GaN, присутствовало около пяти человек, в том числе председатель профессор Исаму Акасаки, докладчик Хироши Аmano и я в качестве слушателя. ZnSe был не просто популярнее, исследователи постоянно подчёркивали отсутствие интереса к нитриду галлия, говоря: "У GaN нет будущего", — и: "Исследователи GaN должны заняться кристаллами ZnSe".

## 3. Исследование GaN

Моё знакомство с этой областью исследований началось в апреле 1988 г., когда я отправился в Университет Флориды в качестве приглашённого исследователя. Главной целью моей командировки было научиться использовать систему для осаждения металлорганических соединений из газообразной фазы (MOC-гидридная эпитаксия, MOCVD), чтобы выращивать кристаллы GaAs на кремниевой подложке, так как тогда у меня совершенно не было опыта работы с MOC-гидридной эпитаксией. Во время моего визита я работал вместе со студентами и они спрашивали меня, защитил ли я кандидатскую работу. Я отвечал, что нет. На тот момент я защитил только диплом. Затем, они спрашивали, есть ли у меня научные публикации. И снова я отвечал отри-

цательно и говорил, что не опубликовал ещё ни одной статьи. Как следствие, они считали меня техником. В США это значит, что человек должен помогать исследователю и его имя не будет упомянуто в статьях или патентах. Постепенно меня начало расстраивать такое отношение.

Год спустя, в марте 1989 г., я вернулся в Японию. Защитить кандидатскую диссертацию было моей мечтой. В то время в Японии человек, опубликовавший пять научных статей, мог получить звание кандидата наук. Подобная степень называлась "кандидатом наук по статьям" и для её получения не нужно было идти в университет. Поэтому моей заветной мечтой было опубликовать хотя бы пять статей и получить степень кандидата наук.

Обдумывая план действий, я заметил, что публикуется множество статей, посвящённых ZnSe. Поскольку я ни разу не публиковал статью, у меня не было уверенности в своих силах. С другой стороны, было мало публикаций на тему GaN и большинство из них было написано профессором Исаму Акасаки и Хироши Аmano. Поэтому я был уверен, что смогу опубликовать множество статей, но вовсе не думал, что я в действительности смогу изобрести синий светодиод. Моей единственной целью было получить степень кандидата. И только.

Поэтому после возвращения в Японию в марте 1989 г. я хотел выращивать GaN, используя реактор для МОС-гидридной эпитаксии. Я купил имеющийся в продаже реактор для МОС-гидридной эпитаксии за 2 млн долларов, но этот реактор был предназначен для выращивания GaAs. К тому времени профессор Акасаки и его студент Аmano разработали новую экспериментальную модель реактора МОС-гидридной эпитаксии для выращивания GaN [6]. Для роста GaN в их реакторе были необходимы особо высокие скорости потока газа (около  $4,25 \text{ м с}^{-1}$ ), которые затрудняли контроль таких характеристик, как однородность, масштабируемость и воспроизводимость. Более того, их реактор можно было использовать только для роста образцов малой площади, что затрудняло его коммерческое использование. Я работал в компании, поэтому мне нужно было найти способ выращивать высококачественные кристаллы GaN на большой сапфировой подложке диаметром 2 дюйма (3,08 см).

Другой проблемой, связанной с ростом высококачественных кристаллов GaN, являлось использование высоких концентраций алюминия в реакторе для МОС-гидридной эпитаксии. Разработка буферного слоя из нитрида алюминия (AlN) стала огромным прорывом Акасаки и Аmano, позволившим выращивать высококачественные плёнки GaN с гладкой поверхностью [6], однако использование алюминия сильно влияло на состояние реактора и ухудшало воспроизводимость при последовательном выращивании плёнок GaN. Было очень важно исключить использование высоких концентраций алюминия.

После покупки реактора для МОС-гидридной эпитаксии я в течение нескольких месяцев предпринял множество попыток вырастить кристаллы GaN, но каждый раз терпел неудачу. Либо рост кристалла не начинался, либо выращенный слой оказывался чёрным, в то время как GaN должен быть прозрачным. Я понял, что столкнулся с большой проблемой, особенно если учитывать значительные финансовые вложения в устройство, и решил модифицировать реактор.

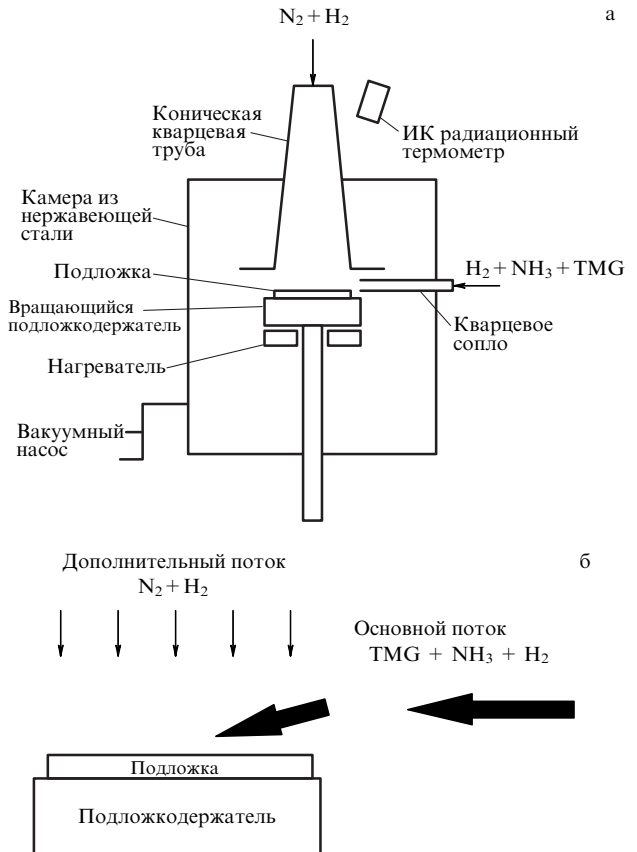


Рис. 4. (а) Схема двухпоточковой МОС-гидридной эпитаксии для роста кристаллов GaN и (б) действие впервые предложенного дополнительного потока на газы-носители [7]. (Рисунок использован с разрешения AIP Publishing LLC, копирайт 1991 г.)

После этого я полтора года занимался модификацией реактора. Утром я приходил на работу и что-то менял в конструкции реактора. Вечером проводил пару циклов роста и анализировал результаты. Я повторял эту схему полтора года, пока, наконец, не изобрёл новый тип реактора для МОС-гидридной эпитаксии с низкой скоростью потока газа, которую я назвал двухпоточковой МОС-гидридной эпитаксией (рис. 4а) [7]. Используя этот реактор, я проводил однородный и высококачественный рост кристаллов GaN диаметром 2 дюйма. Главной особенностью этого реактора было наличие дополнительного потока газа (рис. 4б), который равномерно направлял газы-носители на подложку, также улучшая тепловой пограничный слой.

Это было самым большим достижением в моей жизни, и оно способствовало всем дальнейшим прорывам в области исследования GaN. Одной из важных разработок, полученных с использованием этого устройства, был буферный слой GaN, который был лучше буферного слоя AlN, в частности тем, что исключал использование алюминия. После изобретения двухпоточковой МОС-гидридной эпитаксии и буферного слоя GaN стало возможным выращивание кристаллов GaN с лучшим в мире качеством. Одной из величин, характеризующих качество кристалла, является подвижность электронов. Чем меньше в кристалле дефектов, тем реже происходит рассеяние и тем выше величина подвижности электронов. Для кристаллов GaN, выращенных Акасаки и Аmano на

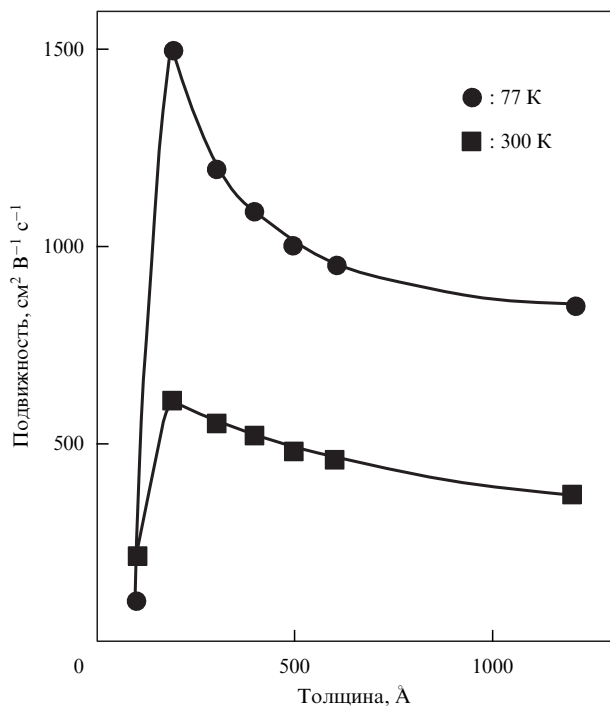


Рис. 5. Результаты измерений холловской подвижности при 77 К (●) и 300 К (■) для плёнки GaN толщиной 4 мкм, выращенной на сапфире, в зависимости от толщины буферного слоя GaN [9]. (Рисунок использован с разрешения Японского общества прикладной физики, копирайт 1991 г.)

сапфире без буферного слоя, величина подвижности достигала примерно  $50 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  [6], а с применением двухпотоковой МОС-гидридной эпитаксии — составляла  $200 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  [7]. Использование буферного слоя AlN позволило Акасаки и Аmano увеличить подвижность до  $450 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  [8]. В случае использования буферного слоя GaN и двухпотоковой МОС-гидридной эпитаксии измерения при комнатной температуре указывают на значения  $600 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  (рис. 5) [9]. Это ясно

дало понять, что двухпотоковая МОС-гидридная эпитаксия позволяет получать кристаллы GaN с лучшим качеством на подложках с большей площадью, что было ключевым фактором для коммерциализации устройств на основе GaN.

Следующий значительный шаг в создании эффективных синих светодиодов был сделан в 1992 г., когда я смог выяснить, почему за 20 лет так и не удалось получить кристаллы GaN p-типа. В 1989 г. Акасаки и Аmano совершили прорыв, локально получив GaN p-типа путём облучения низкоэнергетическим электронным пучком (ОНЭЭП) кристаллов GaN, допированных магнием (GaN:Mg) [10]. Однако механизм данного процесса оставался неизвестным на протяжении трёх лет. В 1992 г. я понял, что источником пассивации GaN p-типа был водород [11]. Несколько лет спустя Йорг Нойгебауэр (Jörg Neugebauer) и Крис Ван де Валле (Chris Van de Walle) провели теоретические расчёты, подтвердившие водородную пассивацию GaN, допированного магнием [12].

При МОС-гидридной эпитаксии GaN в качестве источника азота используют аммиак ( $\text{NH}_3$ ). В процессе роста аммиак разлагается и атомы водорода включаются в кристалл GaN. Если в кристалле находится магний, то атомы водорода образуют с ним связи (Mg–H) и не дают магнию быть акцептором [11]. Термический отжиг образца GaN:Mg в безводородной среде при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  позволяет водороду покинуть кристалл и разорвать связь с магнием [13]. Поскольку термический отжиг можно быстро применить одновременно к нескольким образцам произвольных размеров (что невозможно при ОНЭЭП), он стал стандартным методом активации GaN p-типа в индустрии. Локальное образование GaN p-типа с использованием ОНЭЭП можно объяснить локальным нагревом кристалла GaN:Mg электронным пучком, приводящим к локальной диффузии водорода из кристалла и позволяющим освобождённым атомам магния выполнять функцию акцепторов и реализовывать p-проводимость.

С появлением технологий выращивания кристаллов GaN n- и p-типа стало возможным создание светодиодов

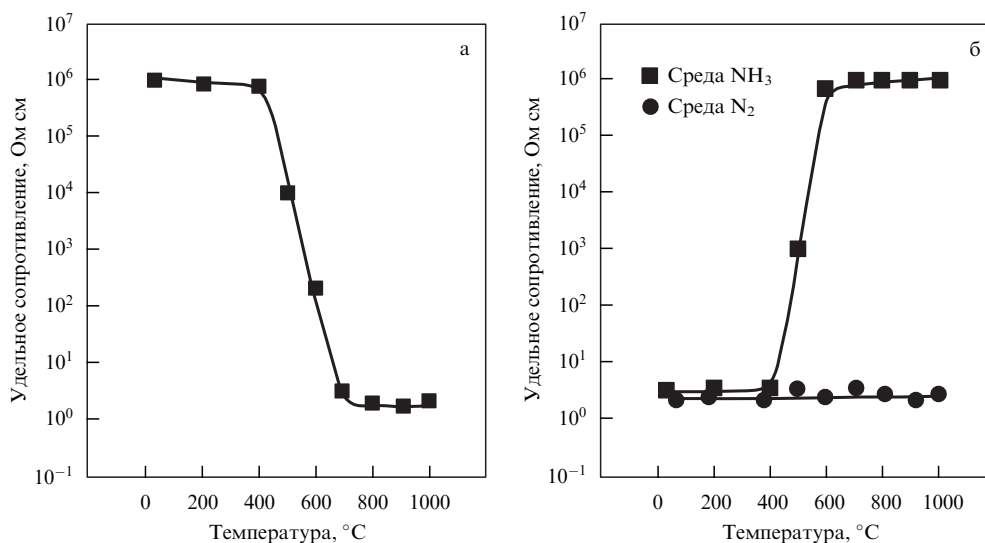


Рис. 6. (а) Изменение удельного электрического сопротивления плёнок GaN, допированных магнием, непосредственно после роста в зависимости от температуры отжига в азотной атмосфере [13]. (б) Изменение удельного сопротивления плёнок GaN, допированных магнием, после ОНЭЭП в зависимости от температуры отжига в азотной (●) или аммиачной (■) атмосфере [11]. Время отжига составляло 20 мин для всех образцов. (Рисунок использован с разрешения Японского общества прикладной физики, копирайт 1992 г.)

на одиночном р–п-переходе (светодиоды с ДГ, но без активного слоя). Первый синий светодиод на одиночном переходе был создан Аmano и др. в 1989 г. с использованием буферного слоя AlN и разработанного ими процесса ОНЭЭП для получения GaN р-типа [10]. Они продемонстрировали вольт-амперную характеристику (ВАХ) и электролюминесценцию (ЭЛ) изготовленного светодиода, но не упомянули ни его выходную мощность, ни его эффективность. В 1991 г. Накамура и др. создали светодиод на одиночном переходе в GaN, используя низкотемпературный буферный слой GaN и технологию ОНЭЭП [14]. При токе 20 мА и прямом напряжении 4 В выходная мощность была 42 мкВт. Внешняя квантовая эффективность (КЭ) и длина волны максимума излучения были равны соответственно 0,18 % и 430 нм.

Для того чтобы светодиоды были полезны в практическом применении, мощность излучаемого света должна быть много больше 1 мВт. Светодиоды на одиночном переходе не могут достичь таких значений выходной мощности без больших тепловых потерь, связанных в основном с неэффективной структурой устройства. Кроме того, светодиоды на одиночном переходе излучают свет на фиксированной длине волны, определяемой использованием GaN с фиксированной шириной запрещённой зоны. Несмотря на успех Акасаки и Аmano в изготовлении оптически активного светодиода с одиночным переходом в GaN, 20 октября 1993 г. компания Тойода Госеи (Toyota Gosei Co., Ltd.) объявила о производстве светодиодов на основе GaN типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с выходной мощностью 70 мкВт [15]. В светодиодах МДП-типа используется полужолирующий слой вместо слоя р-типа, и они тоже являются достаточно неэффективным устройством. С другой стороны, полный отказ от GaN р-типа может быть перспективным, так как это позволяет обойти множество проблем, связанных с активацией больших областей р-типа, при применении процесса ОНЭЭП.

На мой взгляд, для получения наибольшей эффективности светодиода необходимо использовать ДГ. Изобретение гетероструктуры в полупроводниковых материалах было настолько важным достижением, что в 2000 г. Жорес Иванович Алфёров и Герберт Кремер (Herbert Kroemer) получили за свои исследования Нобелевскую премию. На рисунке 7 показаны зонные диаграммы для светодиодов с одиночным переходом и ДГ.

Чтобы понять превосходство светодиода с ДГ над светодиодом с одиночным переходом, надо обратить

внимание на выражение для внутренней КЭ:

$$\begin{aligned} \text{Внутренняя КЭ} &= \frac{\text{Количество света}}{\text{Число электронов}} = \\ &= \frac{R_{\text{radiative}}}{R_{\text{radiative}} + R_{\text{non-radiative}}} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3}. \quad (1) \end{aligned}$$

Внутренняя КЭ является мерой эффективности и характеризует то, какое количество электронов испустило фотоны в активной области. Существуют три механизма, с помощью которых высокоэнергетичный электрон может перейти в состояние с меньшей энергией. Один из них — это радиационный процесс ( $R_{\text{radiative}}$ , излучение фотона, желателен), в то время как два других являются нерадиационными ( $R_{\text{non-radiative}}$ , излучение фононов, т.е. тепла, нежелательны) и включают в себя процесс Шокли–Рида–Холла (ШРХ) и оже-рекомбинацию. Все эти процессы зависят от концентрации  $n$  неосновных носителей (электронов в слое р-типа, дырок в слое п-типа). Процесс ШРХ растёт линейно ( $An$ ), радиационный процесс — квадратично ( $Bn^2$ ), а процесс оже-рекомбинации — кубически ( $Cn^3$ ) с увеличением  $n$ . Коэффициенты  $A, B, C$  постоянны.

При малых концентрациях неосновных носителей определяющим становится процесс ШРХ ( $An$ ), что приводит к малым эффективностям и большой нерадиационной рекомбинации. Это случай, соответствующий светодиодам на одиночном переходе. В подобных структурах электроны диффундируют внутрь слоя р-типа, а дырки — внутрь слоя п-типа. Длина диффузии неосновных носителей в GaN составляет примерно 1 мкм [16]. Это способствует распределению неосновных носителей по большому объёму и уменьшению их концентрации. С другой стороны, в светодиоде с ДГ носители запираются внутри активного слоя, толщина которого обычно составляет от 3 до 200 нм. Такое ограничение сильно увеличивает концентрацию неосновных носителей при тех же значениях плотности тока и повышает вероятность радиационной рекомбинации ( $Bn^2$ ), таким образом увеличивая эффективность светодиода.

## 4. Исследование InGaN

### 4.1. Устройства на основе InGaN

Для создания светодиода с ДГ оставалось получить высококачественный активный слой с необходимыми свойствами. Это был последний и, возможно, наиболее важный шаг для создания коммерциализируемого и

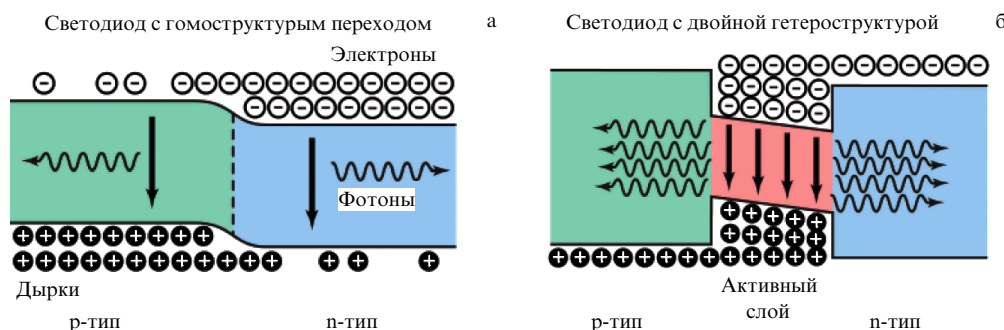


Рис. 7. Схематические зонные диаграммы светодиодов с (а) одиночным переходом и (б) двойной гетероструктурой.

эффективного светодиода. Идеальным кандидатом на роль активного слоя был нитрид индия галлия (InGaN). Включение индия в кристалл GaN уменьшает ширину запрещённой зоны, что позволяет не только захватывать носители в активном слое, но и контролировать цвет излучаемого света, меняя количество индия в составе InGaN.

Несмотря на такую возможность, высококачественные слои InGaN не удавалось получить ни в 1970-х, ни в 1980-х гг. Склонность этого материала к дефектам препятствовала наблюдению в нём излучения межзонных переходов при комнатной температуре (КТ), необходимого для работы активного слоя в светодиоде с ДГ.

Недоступность InGaN связана с тем, что выращивание этого материала является задачей во многом более сложной, чем выращивание GaN р- или n-типа. Давление насыщенного пара индия настолько велико, что при обычных температурах роста GaN (~1000 °С) индий выкипал с поверхности и не попадал в кристалл. Рост при более низких температурах приводил к низкому качеству, множеству дефектов и примесей. Для роста при промежуточных температурах была необходима однородность и стабильность нагрева, так как изменение температуры на несколько градусов в пределах подложки приводило к значительной модуляции длины волны излучения на масштабах одного образца.

Более того, для эффективного использования InGaN в светодиоде с ДГ необходим полный контроль над множеством параметров роста, поскольку граница раздела между GaN и InGaN должна быть гладкой на атомном уровне. Помимо контроля морфологии границ раздела, в реакторе МОС-гидридной эпитаксии необходимо также с высокой точностью обеспечить равномерный рост по всей поверхности, чтобы иметь возможность выращивать очень тонкие слои с высоким качеством (обычно толщина активного слоя в светодиоде с ДГ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен атомных слоёв). Возникают также другие проблемы, связанные с тем, что размер атомов индия примерно на 20 % больше размера атомов галлия, и добавление индия в решётку GaN приводит к значительным напряжениям. Поэтому, чтобы избежать формирования дефектов в слое, необходимо уменьшать создаваемые напряжения.

Рост материала InGaN был впервые осуществлён в 1972 и 1975 гг. Осamura (Osamura) и др. на сапфировой и кварцевой подложках методом электронно-лучевой плазмы [17, 18]. В 1989 г. Нагато (Nagatomo) и др. вырастили InGaN на сапфировой подложке, используя МОС-гидридную эпитаксию при температуре 500 °С [19]. В 1991 г. Йошimoto (Yoshimoto) и др. смогли вырастить InGaN методом МОС-гидридной эпитаксии при температуре около 800 °С [20]. Несмотря на это достижение, качество полученных ими материалов было низким. Это подтверждалось измерениями фотолюминесценции (ФЛ) при КТ, в которых наблюдались только переходы между глубокими уровнями (отсутствовали межзонные переходы) (рис. 8), а также об этом свидетельствовала полуширина двукристалльной рентгеновской кривой качания (РКК), равная 30'.

В 1992 г. мне и Мукаи (Mukai) удалось вырастить высококачественный InGaN, используя двухпотоковую МОС-гидридную эпитаксию на шаблоне кристалла GaN, выращенного на сапфировой подложке [21]. Измерения ФЛ при КТ выявили межзонные переходы с различными

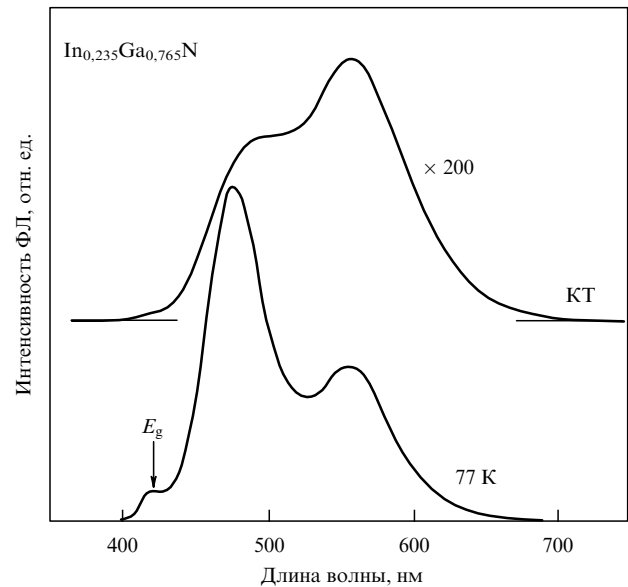
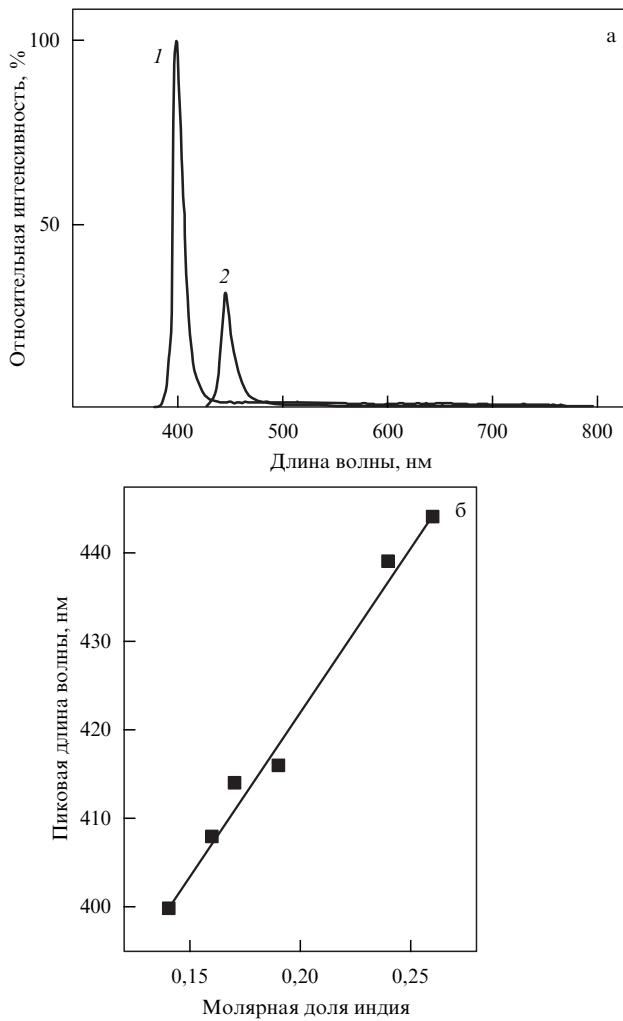


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции  $\text{In}_{0,235}\text{Ga}_{0,765}\text{N}$ , выращенного Йошimoto и др. при 800 °С на сапфировой подложке с помощью МОС-гидридной эпитаксии [20]. (Рисунок использован с разрешения AIP Publishing LLC, копирайт 1991 г.)

частотами, относящимися к спектральному диапазону от фиолетового до синего, в зависимости от количества индия в слоях InGaN. Это было первым наблюдением межзонных переходов в слоях InGaN при комнатной температуре. Полуширина двукристалльной РКК составила примерно 8'. На рисунке 9 показаны результаты первого наблюдения межзонных переходов в слоях InGaN при КТ, описанные в работе [21]. В результате этого наблюдения было преодолено последнее препятствие на пути к эффективным синим светодиодам и положено начало быстрому развитию ярких, мощных и эффективных синих светодиодов с ДГ.

Воспользовавшись этим успехом, я тут же начал разрабатывать светодиоды с ДГ на основе полученных слоёв InGaN. Первый в мире синий светодиод с ДГ был создан в 1993 г. и имел структуру p-GaN/n-InGaN/n-GaN [22]. В качестве активного слоя использовался слой InGaN, допированного кремнием, толщиной 20 нм. Полученный светодиод при прямом включении ярко излучал синий свет, соответствующий межзонному переходу в слое InGaN, с длиной волны 440 нм. Выходная мощность и внешняя КЭ при прямом токе 20 мА составляли соответственно 125 мкВт и 0,22 %.

Дальнейшие модификации устройства привели меня в 1994 г. к созданию первого коммерчески доступного синего светодиода с выходной мощностью 1,5 мВт, внешней КЭ 2,7 % и длиной волны излучения 450 нм (рис. 10) [23]. Этот светодиод с ДГ имел следующую структуру: p-GaN/p-AlGaIn/допированный цинком InGaN/n-GaN. Активный слой из InGaN, допированного цинком, имел толщину 45 нм и применялся из-за того, что при включении его в структуру наблюдалось увеличение светоотдачи. В данной структуре впервые использовался запирающий слой для электронов. Слой p-AlGaIn не давал электронам преодолеть барьер, созданный активным слоем, и таким образом дополнительно увеличивал эффективность радиационной рекомбинации.



**Рис. 9.** (а) Спектры ФЛ при КТ, полученные для плёнок InGaN, выращенных на плёнках GaN при идентичных параметрах роста, за исключением температуры, равной 830 °С (кривая 1) и 780 °С (кривая 2). (б) Изменение длины волны максимумов спектров ФЛ в зависимости от мольной доли индия ( $x$ ) в плёнках  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Доля индия определялась из измерений дифракции рентгеновских лучей [21]. (Рисунок использован с разрешения Японского общества прикладной физики, копирайт 1992 г.)

Одновременно с выходом моей статьи химическая корпорация Ничиа (Nichia Chemical Corporation) 30 ноября 1993 г. объявила о создании яркого синего светодиода

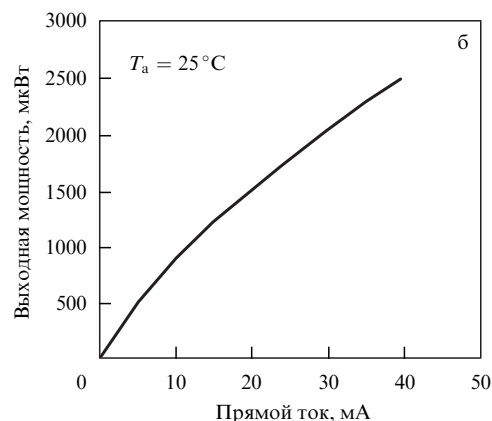
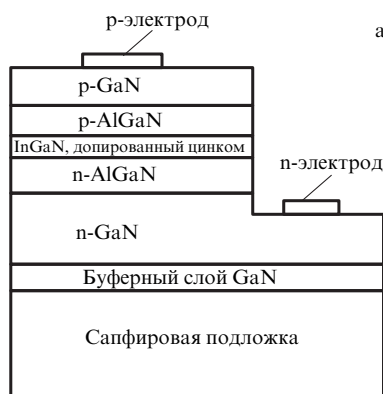
с ДГ и слоями р-типа, имеющего выходную мощность 1,5 мВт и яркость больше 1000 мкд (примерно равна силе света одной свечи) [24]. Это произошло спустя всего лишь один месяц после объявления компанией Тойода Госеи (Toyoda Gosei Co. Ltd) 20 октября 1993 г. о создании светодиода МДП-типа с выходной мощностью 70 мкВт [15].

Улучшение параметров роста позволило мне в 1995 г. создать яркие синие, зелёные и жёлтые светодиоды с квантовыми ямами (КЯ) на основе InGaN (рис. 11) [25]. КЯ — это ДГ с настолько тонким активным слоем, что необходимо учитывать квантово-размерные эффекты. Слои в КЯ имеют толщину порядка нескольких нанометров (нескольких атомных слоёв), в отличие от толщин порядка 100 нм, соответствующих стандартным на данный момент ДГ. Такое уменьшение толщины позволяет увеличить внутреннюю КЭ за счёт больших концентраций носителей, но создание подобных структур требует ещё более строгого контроля однородности и температуры при МОС-гидридной эпитаксии.

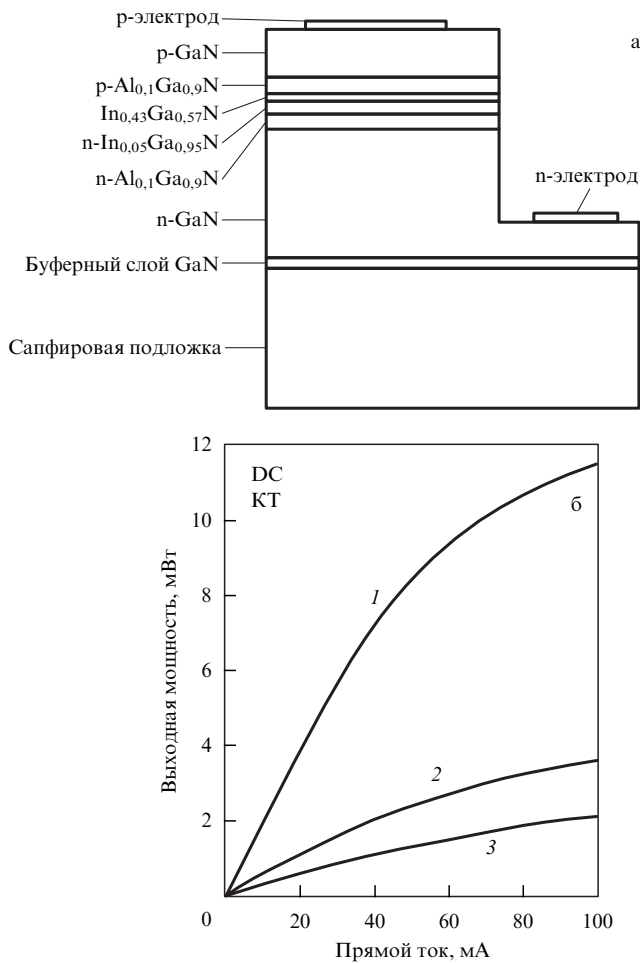
Дальнейшее улучшение оптимальных параметров роста для слоёв InGaN сделало возможным создание более мощных синих и зелёных светодиодов с одиночной КЯ (ОКЯ). При токе в 20 мА выходная мощность и внешняя КЭ синего светодиода с ОКЯ составляли соответственно 5 мВт и 9,1 %. Для зелёных светодиодов с ОКЯ эти величины были равны соответственно 3 мВт и 6,3 %. Структура зелёного светодиода с ОКЯ, а также выходные мощности синего, зелёного и жёлтого светодиодов с ОКЯ показаны на рис. 11 [26]. Такая эпитаксиальная структура светодиода до сих пор является основой для всех коммерчески доступных синих и зелёных светодиодов.

Вслед за успехом в создании высокоэффективных и мощных синих светодиодов химическая корпорация Ничиа начала выпускать первый белый светодиод, объединив синий светодиод с ДГ и КЯ на основе InGaN [25, 26] с жёлтым люминофором на основе иттрий-алюминиевого граната ( $\text{YAG}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [27].

Следующим шагом после успешного создания высокоэффективных синих светодиодов была реализация первого лазерного диода на основе InGaN. В 1996 г. я добился этого и наблюдал режимы импульсной [28] и непрерывной [29] генерации. На рисунке 12 показаны структура устройства и зависимости выходной мощности от силы тока ( $L-I$ ) для первого лазерного диода на



**Рис. 10.** (а) Структура синего светодиода с ДГ InGaN/AlGaN и (б) его выходная мощность в зависимости от силы тока прямого включения [23]. (Рисунок использован с разрешения AIP Publishing LLC, копирайт 1994 г.)

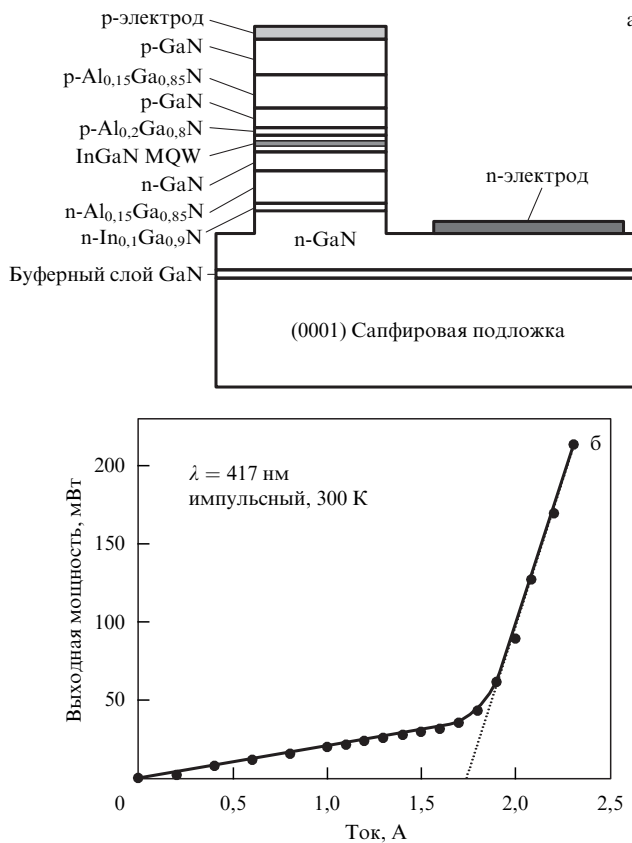


**Рис. 11.** (а) Структура зелёного светодиода с одиночной квантовой ямой (ОКЯ). (б) Выходная мощность синего, зелёного и жёлтого светодиодов с ОКЯ при КТ в зависимости от силы прямого тока. DC — постоянный ток; кривая 1 — синий светодиод с ОКЯ, 2 — зелёный светодиод с ОКЯ, 3 — жёлтый светодиод с ОКЯ [25, 26]. (Рисунок использован с разрешения Японского общества прикладной физики, копирайт 1995 г.)

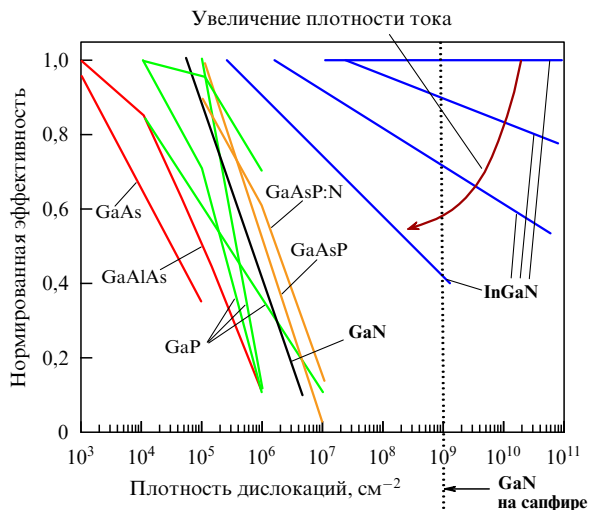
основе InGaN [28]. Структура включала в себя активный слой из InGaN с множественными квантовыми ямами (МКЯ), волноводные слои GaN и слои оболочки AlGaIn.

**4.2. Свойства материала InGaN**

По-прежнему остаётся загадкой, почему материал InGaN обладает такими особенными свойствами и способен очень эффективно люминесцировать, несмотря на большую плотность дислокаций. В 1980-х гг. большинство исследователей были уверены в том, что для создания высокоэффективных светодиодов с долгим временем жизни необходимы материалы с плотностями дислокаций меньше чем  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Технология роста GaN методом МОС-гидридной эпитаксии была значительно усовершенствована, однако по-прежнему остаётся фундаментальная проблема несоответствия решёток сапфира и GaN, приводящая к плотностям дислокаций в слоях GaN и InGaN, равной  $10^9 \text{ см}^{-2}$  даже для высокоэффективных устройств, созданных в 1990-х гг. Чтобы продемонстрировать резкое отличие InGaN от других полупроводников, на рис. 13 изображены примерные зависимости эффективности светодиодов от плотности



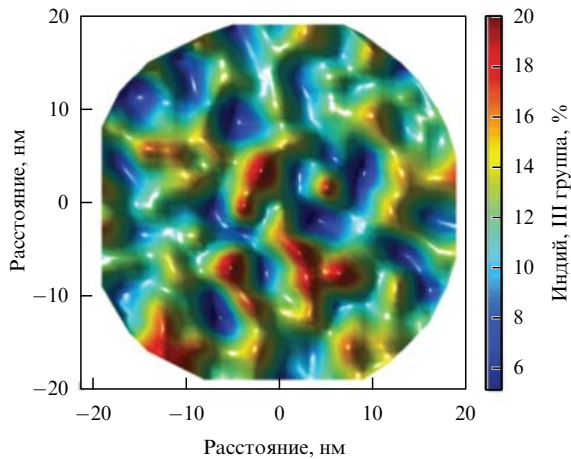
**Рис. 12.** (а) Структура фиолетового лазерного диода с МКЯ на основе InGaN и (б) соответствующая  $L-I$  зависимость, на которой виден переход в режим лазерной генерации (ширина 30 мкм, длина 1500 мкм) [28]. (Рисунок использован с разрешения Японского общества прикладной физики, копирайт 1996 г.)



**Рис. 13.** Зависимость эффективности от плотности дислокаций для светодиодов на основе различных полупроводниковых материалов. (Данные взяты из работ [30–32].)

дислокаций для разных полупроводниковых материалов. Как можно видеть, высокоэффективные светодиоды на основе арсенидов и фосфидов могут быть получены только при плотностях дислокаций, меньших  $10^3 - 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Подобные данные привели исследователей к ошибочному выводу, что для эффективной работы





**Рис. 14.** Двумерная атомная зондовая томограмма поперечных флуктуаций содержания индия в квантовой яме из InGaN шириной 3 нм. Среднее содержание индия равно 14%, видны локальные флуктуации его содержания.

светодиода необходимо, чтобы плотность дислокаций была меньше  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Характеристики светодиодов, сделанных исключительно из GaN, схожи с характеристиками других светодиодов на основе арсенидов и фосфидов, как видно на примере слабого светодиода на основе одиночного p–n-перехода в GaN, созданного Акасаки и Амано в 1989 г. [10]. Удивительно, но светодиоды на основе InGaN ведут себя иначе и обладают высокими эффективностями, несмотря на большие плотности дислокаций [30].

Одно из объяснений этого факта было дано профессором Чичибу (Chichibu) из Университета Тохоку (Tohoku University) и заключается в наличии в слое InGaN локализованных состояний [31, 32]. После того как электроны и дырки попадают в активный слой, их захватывают локализованные состояния, и они радиационно рекомбинируют прежде, чем их захватит кристаллический дефект (дислокация), дающий возможность рекомбинировать нерадиационно. Данные локализованные центры можно представить как центры усиленного излучения света.

Локализованные состояния могут появляться за счёт естественных флуктуаций количества индия внутри слоёв InGaN. Атомная зондовая томография слоёв InGaN позволила увидеть химическое и пространственное распределения материалов внутри слоя с атомным разрешением (рис. 14) [33]. Статистический анализ показал, что распределение элемента третьей группы подчиняется случайному биномиальному распределению вокруг некоторой средней концентрации индия. Это случайное биномиальное распределение возникает естественным образом и приводит к наличию областей с высоким и низким содержанием индия. Области с высоким содержанием индия имеют меньшую ширину запрещённой зоны и поэтому могут выполнять функцию локализованных состояний. Поскольку флуктуации возникают на масштабе нанометров, их количество достаточно велико и может быть равным или даже большим, чем количество дефектов. Важно помнить о том, что это лишь одно из возможных объяснений возникновения локализованных состояний. На данный момент мы всё ещё не понимаем ни их природы, ни того, являются ли

они на самом деле причиной высокой эффективности материала InGaN.

## 5. История развития светодиодов на основе InGaN

### 5.1. Световая отдача

На рисунке 15 показана история увеличения световой отдачи красного, зелёного и синего светодиодов [34]. Это изображение было использовано множеством учёных на всевозможных конференциях, чтобы объяснить историю развития красного, зелёного и синего светодиодов. Первые светодиоды с видимым излучением были разработаны в период от конца 1950-х до начала 1960-х гг. и создавались на основе фосфида галлия (GaP) [35–39]. Со временем красные светодиоды постепенно совершенствовались, как показано на графике.

Обычно на таких графиках не было точек, соответствующих первому фиолетовому/синему светодиоду МДП-типа, разработанному Маруска (Maruska) и др. в 1973 г., и светодиоду на одиночном p–n-переходе, который создали Акасаки и Амано в 1989 г., скорее всего, из-за их низкой светоотдачи, однако на приведённом рисунке эти точки присутствуют. В 1992 г., когда впервые был получен высококачественный InGaN и стало возможным его включение в структуру светодиода с ДГ, начался быстрый процесс развития, приведший в 1992–1995 гг. к созданию первых эффективных жёлтых, зелёных и синих светодиодов [23–26]. Столь быстрый прогресс был бы невозможен без высококачественного InGaN, обладающего нестандартными свойствами. Возможно, без InGaN было бы невозможно создать эффективные синие и зелёные светодиоды из материалов на основе GaN. В 1996 г. химическая корпорация Ничиа создала первый белый светодиод, используя эффективный синий светодиод с ДГ и КЯ на основе InGaN и люминофоры на основе YAG [27]. Стремительный прогресс, начавшийся после первого случая коммерциализации белого светодиода химической корпорацией Ничиа, привёл к созданию современного белого светодиода с потрясающей светоотдачей в  $303 \text{ лм Вт}^{-1}$  при КТ, объявленной в марте 2014 г. компанией Кри (Cree Inc.) [40].

### 5.2. Важные этапы на пути к белому светодиоду

В таблице представлен обзор важных достижений, которые в конечном итоге привели к созданию в 1996 г. первого высокоэффективного белого светодиода химической корпорацией Ничиа [27]. В 1969 г. Маруска и др. впервые продемонстрировали рост кристалла GaN методом газофазной хлоридно-гидридной эпитаксии (HVPE) [41]. Я очень благодарен доктору Маруска за то, что он начал исследования GaN и роста кристаллов. Маруска и др. не только впервые вырастили GaN, но и продемонстрировали в 1973 г. работу первого фиолетового светодиода МДП-типа на основе GaN (поскольку отсутствовал GaN p-типа), допировав его магнием, служившим центром окраски [42].

Следующее важное достижение было сделано Йошида (Yoshida) и др. в 1983 г. и заключалось в демонстрации роста плёнок GaN с использованием буферного слоя AlN на сапфировой подложке методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), это открыло путь к созданию мате-

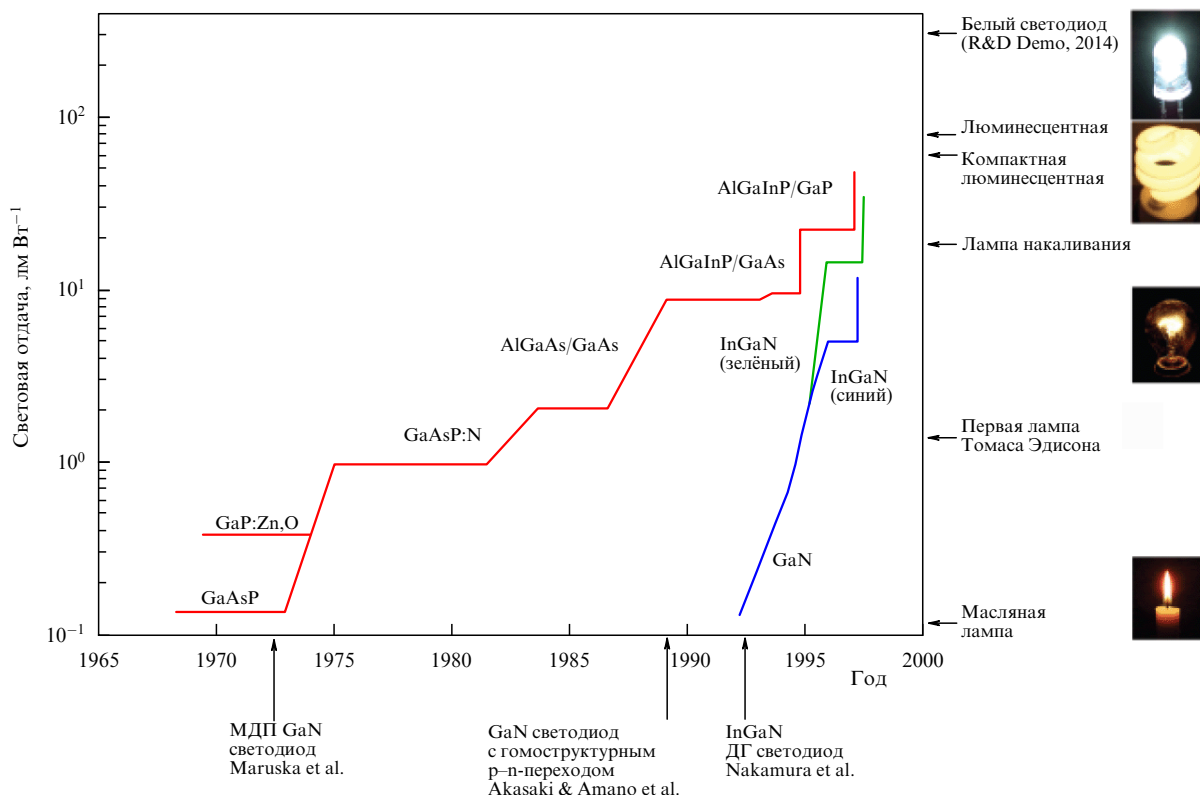


Рис. 15. Изменение световой отдачи красного, зелёного и синего светодиодов (по данным работы [34]).

Таблица. Важные этапы в исследованиях GaN и InGaN на сапфире, в конечном итоге приведшие к созданию белого светодиода

Материал	Год	Достижение	Ссылка
GaN	1969	Эпитаксиальный рост слоя GaN методом HVPE	[41]
	1973	Первый синий светодиод МДП-типа на основе GaN, допированного магнием	[42]
	1983	Высококачественный GaN методом МЛЭ с использованием буфера AlN	[43]
	1985	Высококачественный GaN методом МОС-гидридной эпитаксии с использованием буфера AlN	[6]
	1989	GaN p-типа с использованием ОНЭЭП (малая концентрация дырок)	[10]
		Первый светодиод с одиночным переходом в GaN	
	1991	Изобретение двухпотоковой МОС-гидридной эпитаксии	[7]
		Выращивание GaN методом МЛЭ с использованием буфера GaN	[44]
		Высококачественный GaN методом МОС-гидридной эпитаксии с использованием буфера GaN	[9, 45]
	1992	GaN p-типа с использованием термического отжига (высокая концентрация дырок)	[13]
Открытие водородной пассивации		[11]	
InGaN	1972	Выращивание InGaN с использованием метода электронно-лучевой плазмы	[17, 18]
	1989	Выращивание InGaN методом МОС-гидридной эпитаксии	[19]
	1992	Слой InGaN с излучением на межзонных переходах при КТ	[21]
	1994	Эффективный синий светодиод с ДГ на основе InGaN (1 кд)	[22–24]
	1995	Эффективные жёлтый, зелёный и синий светодиоды с ДГ и КЯ на основе InGaN	[25, 26]
	1996	Первые импульсные фиолетовые лазерные диоды с ДГ и МКЯ на основе InGaN	[28]
		Первые непрерывные фиолетовые лазерные диоды с ДГ и МКЯ на основе InGaN	[29]
	Коммерциализация белого светодиода с использованием синего светодиода с ДГ на основе InGaN	[27]	

риалов на основе GaN с высоким качеством [43]. В 1986 г. Аmano и др. использовали идею буферного слоя при росте GaN методом МOC-гидридной эпитаксии, выращивав слой AlN при низкой температуре [6]. Гладкая поверхность и низкая концентрация остаточных носителей, уменьшенная до порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  в непреднамеренно допированном GaN, были очень важными достижениями.

Затем в 1989 г. Аmano и др. впервые получили GaN p-типа, допированный магнием, используя ОНЭЭП после роста, однако они не могли объяснить механизм, ответственный за активацию [10]. Концентрация и подвижность дырок имели значения соответственно  $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а выходная мощность светодиода на одиночном переходе в GaN не была представлена.

Следующий важный этап в разработке синего светодиода имел место в 1991 г., когда я работал в химической корпорации Ничиа и получил новый метод МOC-гидридной эпитаксии, названный мною двухпоточковой МOC-гидридной эпитаксией [7]. Использование дополнительного потока в системе позволило значительно улучшить воспроизводимость и однородность роста на подложках большой площади.

Вскоре после этого в 1991 г. была разработана технология буферного слоя GaN для выращивания GaN на сапфире с помощью МЛЭ [44] и МOC-гидридной эпитаксии [9]. Lei (Lei) и др. разработали её для метода МЛЭ, однако качество получавшихся кристаллов было низким и поверхность была шероховатой [44]. Я, в свою очередь, разработал подобную технологию для роста методом МOC-гидридной эпитаксии, используя этап низкотемпературного роста, что привело к высокому качеству плёнок GaN на сапфире [9]. Усовершенствование метода роста низкотемпературного буферного слоя GaN привело в 1992 г. к величинам подвижности в  $900 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при КТ [45].

После появления материала с высококачественной кристаллической структурой я смог сделать следующий важный шаг и в 1992 г. создал плёнки GaN p-типа путём послеростового термического отжига в газовой среде без аммиака, как показано на рис. 6 [13]. Концентрация и подвижность дырок имели значения соответственно  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Вслед за этим успехом я смог объяснить компенсацию дырок, наблюдавшуюся в GaN:Mg, процессом пассивации водородом [11] — механизм, остававшийся загадкой с начала 1970-х гг. Модель гидрирования, согласно которой в GaN p-типа формировались соединения акцептор–водород (Mg–H), была предложена и теоретически подтверждена Нойгебауэром и Ван де Валле в 1995 г. [12].

Преодолев все основные барьеры в исследовании GaN, учёные столкнулись со следующим препятствием, а именно ростом слоёв InGaN, являющихся, возможно, самыми главными элементами эффективного синего светодиода. Осamura и др. смогли в 1972 г. впервые вырастить и изучить этот материал, используя метод электроно-лучевой плазмы [17]. Рост InGaN методом МOC-гидридной эпитаксии был впервые осуществлён в 1989 г. Нагатоми и др. [19], указавшими путь дальнейшего развития и использовавшими ту же технологию роста, при помощи которой можно вырастить высококачественные кристаллы GaN. Только в 1992 г., когда я и Мукаи смогли получить слой InGaN, впервые излучавший на межзон-

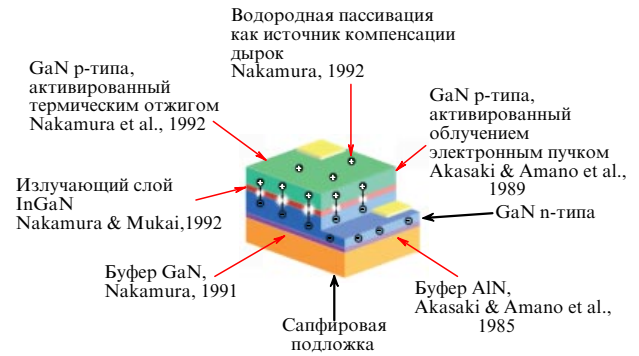


Рис. 16. Обзор ключевых вкладов в создание эффективного синего светодиода.

ном переходе при КТ [21], возможность создания высокоэффективного синего светодиода стала реальной. Включение полученного материала в структуру светодиода с ДГ привело к множеству достижений, среди которых самыми важными были следующие: первый высокоэффективный синий светодиод с ДГ на основе InGaN в 1994 г. [22, 23], первый высокоэффективный зелёный светодиод с ДГ и КЯ на основе InGaN в 1995 г. [26] и первые синий/зелёный/жёлтый светодиоды с ДГ и КЯ на основе InGaN в 1995 г. [25].

В то время как наша группа в химической корпорации Ничиа билась над созданием первого белого светодиода, я смог продвинуться дальше в совершенствовании оптоэлектронных устройств на основе GaN и в 1996 г. впервые продемонстрировал работу импульсного [28] и непрерывного [29] фиолетового лазерного диода с ДГ и КЯ на основе InGaN. Вскоре после этого химическая корпорация Ничиа выпустила первый белый светодиод и навсегда изменила мир [27].

Более подробный экскурс в историю светодиодов на основе GaN представлен в работе [46].

### 5.3. Вклады в создание эффективного синего светодиода

Нобелевским комитетом были отмечены лишь несколько отдельных вкладов среди множества важных достижений, в итоге приведших к созданию эффективных синего и белого светодиодов. На рисунке 16 визуальным образом представлены ключевые изобретения и вклады в создание эффективного синего светодиода. Демонстрация и объяснение GaN p-типа, а также добавление буферных слоёв были очень важны, но разработка и включение высококачественного материала InGaN были не менее, а возможно, даже более важными этапами на пути к созданию эффективного синего светодиода. Светодиод с одиночным p–n-переходом на основе исключительно GaN слишком неэффективен и никогда бы не привёл к разработке высокоэффективного светодиода, особенно если учесть высокие плотности дислокаций, которые присутствуют из-за использования сапфировой подложки (см. также рис. 13).

## 6. Взгляд в будущее

В этой лекции я в основном говорил о светодиодах, однако есть характерная проблема, которую нелегко преодолеть. Из-за высокой эффективности светодиодов большой интерес представляет максимизирование коли-

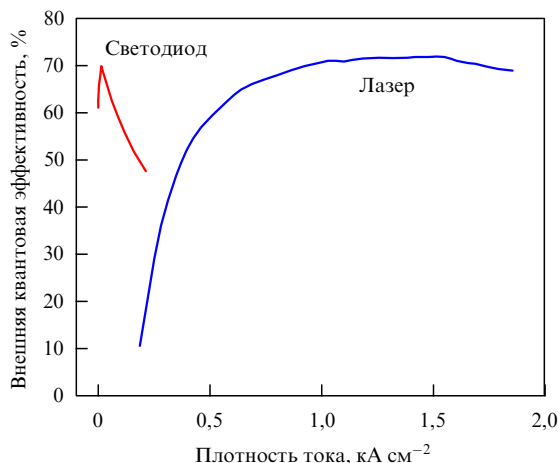


Рис. 17. Сравнение внешней квантовой эффективности коммерческого светодиода и лазера при увеличении плотности тока [49].

чества света, излучаемого одним устройством. Легче всего это сделать, увеличив плотность тока, проходящего через устройство. Более высокие эффективности допускают более высокие плотности тока, так как устройство нагревается не очень сильно. Однако, увеличивая плотность тока, мы также увеличиваем плотность носителей в КЭ. Дальнейшее увеличение плотности тока с определённого момента приводит к уменьшению эффективности (рис. 17). Этот эффект, известный как снижение эффективности (*efficiency droop*), вынуждает изготовителей светодиодов работать на плотностях тока ниже возможных значений (и, следовательно, с меньшим световым выходом), чтобы предотвратить излишний нагрев устройства. Для получения высокого светового выхода изготовители могут использовать несколько светодиодов, соединённых параллельно, что эффективно увеличивает общую активную площадь и, следовательно, уменьшает плотность тока. Основной причиной снижения эффективности, неизвестной до последнего времени, является оже-рекомбинация [44, 48]. Если вспомнить вклады во внутреннюю КЭ светодиода (см. уравнение (1)), то оже-рекомбинация соответствует кубическому члену по концентрации носителей ( $Cn^3$ ). Увеличивающиеся плотности носителей приводят к тому, что этот член становится доминирующим и величина внутренней КЭ уменьшается. Процесс оже-рекомбинации является внутренним свойством GaN, поэтому его будет особенно сложно преодолеть.

Альтернативным методом получения белого света является использование синего лазера, а не светодиода, вместе с люминофором. Выше порога генерации величина плотности носителей фиксируется на предельном значении. Превышение предельного значения плотности носителей моментально приводит к вынужденной, или лазерной, генерации. Поэтому плотность носителей остаётся на более низком пороговом уровне и не достигает значений, при которых процесс оже-рекомбинации начинает доминировать. Процессы оже-рекомбинации и снижения эффективности мало заметны в синих лазерных диодах [49].

Значения внешней КЭ современных промышленных синих лазеров уже сравнимы с КЭ синих светодиодов, они достигаются при гораздо больших плотностях тока и, следовательно, при более высоких значениях светового

выхода (см. рис. 17). Поэтому большой интерес вызывает дальнейшее развитие лазеров, работающих при высоких плотностях тока, и создание на их основе белых источников света с огромным световым выходом.

Лазерное освещение не только имеет возможность стать более эффективным при малом размере микросхем и больших плотностях тока, но также обладает неотъемлемым свойством направленности излучения. Последнее свойство уже нашло применение у изготовителей автомобилей в машинах высокого класса. На данный момент в машинах высокого класса используются фары на основе лазерных источников белого света, которые позволяют освещать дорогу на больших расстояниях, не ослепляя участников встречного движения. Дальнейшее совершенствование технологий лазерного освещения может привести к появлению нового поколения осветительных приборов с более высокой эффективностью и меньшей ценой.

### Благодарности

Разработка и создание синего светодиода были для меня удивительным, порой трудным путешествием и опытом, и я хотел бы поблагодарить многих людей, которые помогали и поддерживали меня на этом пути. В первую очередь, я хотел бы поблагодарить основателя химической корпорации Ничиа, Нобуо Огава (Nobuo Ogawa), который верил в меня и вложил в мои исследования много денег, несмотря на отсутствие результатов на первых этапах. Я также хотел бы поблагодарить действующего президента, Эйджи Огава (Eiji Ogawa), моих коллег в отделе исследований и разработок (R&D) на протяжении 1989–1999 гг., а также всех сегодняшних сотрудников Ничиа за помощь, так как без них я не смог бы создать высокоэффективный синий светодиод.

Я также хотел бы поблагодарить ректора университета Калифорнии, Санта Барбара (UCSB), Генри Янга (Henry Yang) за его личную поддержку и приглашение в UCSB, чтобы там продолжить мои исследования. Во время работы в UCSB я почувствовал и оценил огромную поддержку, оказанную мне деканом Родом Альфернессом (Rod Alferness) и бывшим деканом Мэтью Тирреллом (Matthew Tirrell). Наконец, я выражаю искреннюю благодарность и говорю спасибо моим коллегам и друзьям в UCSB, в особенности профессорам Стиву Ден Баарсу (Steve Den Baars), Джиму Спеку (Jim Speck) и Умешу Мишра (Umesh Mishra), которые сделали мою работу и развитие в UCSB огромным удовольствием и важным опытом. Я также благодарен доктору Сиддха Пимпуткару (Siddha Pimputkar) за его значительную помощь в написании этой лекции. Спасибо вам большое.

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

### Список литературы

1. Nakamura S, Mukai T, Senoh M "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687 (1994)
2. Nakamura S, Pearton S, Fasol G *The Blue Laser Diode. The Complete Story* 2nd ed. (Berlin: Springer, 2000) p. 230
3. Pimputkar S, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S "Prospects for LED lighting" *Nature Photon.* **3** 180 (2009)

4. Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications, DOE Report, August 2014, <http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/energysavingsforecast14.pdf>
5. Ohkawa K "Blue LEDs: Helping to save Earth" *AAPPS Bull.* **24** (6) 11 (2014)
6. 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)
7. Nakamura S, Harada Y, Seno M "Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth" *Appl. Phys. Lett.* **58** 2021 (1991)
8. Amano H, Akasaki I, Hiramatsu K, Koide N, Sawaki N "Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate" *Thin Solid Films* **163** 415 (1988)
9. Nakamura S "GaN growth using GaN buffer layer" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1705 (1991)
10. 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)
11. Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, Mukai T "Hole compensation mechanism of *p*-type GaN films" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1258 (1992)
12. Neugebauer J, Van de Walle C G "Hydrogen in GaN: Novel aspects of a common impurity" *Phys. Rev. Lett.* **75** 4452 (1995)
13. 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)
14. Nakamura S, Mukai T, Senoh M "High-power GaN *p-n* junction blue-light-emitting diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1998 (1991)
15. "MIS type blue LEDs with a brightness of 200 mcd were developed by Toyoda Gosei" October 20, 1993, Nikkan Kogyo Shinbun, Japanese Newspaper Press Release
16. Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N, Hashizume T, Fukui T, Hasegawa H "Minority carrier diffusion length in GaN: Dislocation density and doping concentration dependence" *Appl. Phys. Lett.* **86** 052105 (2005)
17. Osamura K, Nakajima K, Murakami Y, Shingu P H, Ohtsuji A "Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys" *Solid State Commun.* **11** 617 (1972)
18. Osamura K, Naka S, Murakami Y "Preparation and optical properties of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N thin films" *J. Appl. Phys.* **46** 3432 (1975)
19. Nagatomo T, Kuboyama T, Minamino H, Omoto O "Properties of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N films prepared by MOVPE" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L1334 (1989)
20. Yoshimoto N, Matsuoka T, Sasaki T, Katsui A "Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* **59** 2251 (1991)
21. Nakamura S, Mukai T "High-quality InGaN films grown on GaN films" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L1457 (1992)
22. Nakamura S, Senoh M, Mukai T "*p*-GaN/*n*-InGaN/*n*-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L8 (1993)
23. Nakamura S, Mukai T, Senoh M "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687 (1994)
24. "*p-n* junction DH Blue LEDs with a brightness of more than 1000mcd were developed by Nichia Chemical Industries Ltd.", November 30th, 1993, Nikkei Sangyo Shinbun, Japanese Newspaper Press Release
25. Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S-I "High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures" *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L797 (1995)
26. Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S -I, Yamada T, Mukai T "Superbright green InGaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L1332 (1995)
27. Bando K, Noguchi Y, Sakamoto K, Shimizu Y "Development and application of high-brightness white LEDs", in *Technical Digest. Phosphor Research Society, 264th Meeting, November 29, 1996*, in Japanese
28. Nakamura D, Senoh M, Nagahama S-I, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Kiyoku H, Sugimoto Y "InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes" *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L74 (1996)
29. Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Sugimoto Y, Kiyoku H "Room temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum well structure laser diodes" *Appl. Phys. Lett.* **69** 4056 (1996)
30. Lester S D, Ponce F A, Craford M G, Steigerwald D A "High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.* **66** 1249 (1995)
31. Chichibu S, Azuhata T, Sota T, Nakamura S "Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multi-quantum well structures" *Appl. Phys. Lett.* **69** 4188 (1996)
32. Nakamura S "The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes" *Science* **281** 956 (1998)
33. Browne D A, Mazumder B, Wu Y-R, Speck J S "Electron transport in unipolar InGaN/GaN multiple quantum well structures grown by NH<sub>3</sub> molecular beam epitaxy" *J. Appl. Phys.* **117** 185703 (2015)
34. Stringfellow G B, Craford M G "High brightness light-emitting diodes" *Semicond. Semimet.* **48** 47 (1997)
35. Wolff G A, Hebert R A, Broder J D "Electroluminescence of GaP" *Phys. Rev.* **100** 1144 (1955)
36. Holt D A, Alfrey G F, Wiggins C S "Grain boundaries and electroluminescence in gallium phosphide" *Nature* **181** 109 (1958)
37. Grimmeiss H G, Koelmans H "Analysis of *p-n* luminescence in Zn-doped GaP" *Phys. Rev.* **123** 1939 (1961)
38. Starkiewicz J, Allen J W "Injection electroluminescence at *p-n* junctions in zinc-doped gallium phosphide" *J. Phys. Chem. Solids* **23** 881 (1962)
39. Gershenzon M, Mikulyak R M "Electroluminescence at *p-n* junctions in gallium phosphide" *J. Appl. Phys.* **32** 1338 (1961)
40. Cree First to Break 300 Lumens-Per-Watt Barrier, March 26, 2014, Cree Inc., Press Release, <http://www.cree.com/News-and-Events/Cree-News/Press-Releases/2014/March/300LPW-LED-barrier>
41. Maruska H P, Tieljen J J "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN" *Appl. Phys. Lett.* **15** 327 (1969)
42. Maruska H P, Stevenson D A, Pankove J I "Violet luminescence of Mg-doped GaN" *Appl. Phys. Lett.* **22** 303 (1973)
43. Yoshida S, Misawa S, Gonda S "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates" *Appl. Phys. Lett.* **42** 427 (1983)
44. Lei T, Fanciulli M, Molnar R J, Moustakas T D, Graham R J, Scanlon J "Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon" *Appl. Phys. Lett.* **59** 944 (1991)
45. Nakamura S, Mukai T, Senoh M "In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers" *J. Appl. Phys.* **71** 5543 (1992)
46. Nakamura S, Krames M R "History of gallium-nitride-based light-emitting diodes for illumination" *Proc. IEEE* **101** 2211 (2013)
47. Shen Y C, Mueller G O, Watanabe S, Gardner N F, Munkholm A, Krames M R "Auger recombination in InGaIn measured by photoluminescence" *Appl. Phys. Lett.* **91** 141101 (2007)
48. Iveland J, Martinelli L, Peretti J, Speck J S, Weisbuch C "Direct measurement of Auger electrons emitted from a semiconductor light-emitting diode under electrical injection: Identification of the dominant mechanism for efficiency droop" *Phys. Rev. Lett.* **110** 177406 (2013)
49. Pourhashemi A, Farrell R M, Hardy M T, Hsu P S, Kelchner K M, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S "Pulsed high-power AlGaIn-cladding-free blue laser diodes on semipolar (20 $\bar{1}$ ) GaN substrates" *Appl. Phys. Lett.* **103** 151112 (2013)