



# Hodowanie kryształu azotku galu (GaN) na szafirze dzięki odłożonej w niskiej temperaturze warstwie buforowej i stworzenie GaN typu $p$ poprzez domieszkowanie i następnie napromieniowywanie wiązką niskoenergetycznych elektronów

Wykład noblowski Hiroshi Amano  
(Department of Electrical Engineering and Computer Science, Venture Business Laboratory, Akasaki Research Center, Nagoya University, Japan), 8 grudnia 2014  
Opublikowany w języku polskim za zgodą Nobel Foundation  
©The Nobel Foundation 2017  
Przekład opublikowany przy wsparciu finansowym Fundacji Pro-Physica

---

## Streszczenie

Jest to osobista historia jednego z japońskich badaczy zaangażowanych w rozwijanie metod hodowania kryształów azotku galu (GaN) na podłożu szafirowym, torujących drogę do stworzenia inteligentnej telewizji i układów wyświetlaczy wykorzystujących niebieskie diody LED. Najważniejsza część pracy została wykonana od połowy do końca lat osiemdziesiątych XX w. Przypomiane zostaną okoliczności, w jakich autor prowadził badania i ciąg wydarzeń, w wyniku którego powstała technologia umożliwiająca hodowanie kryształów GaN i stworzenie GaN typu  $p$ .

---

## 1. Motywacja moich badań nad niebieskimi diodami LED

Aby wyjaśnić znaczenie diod LED emitujących niebieskie światło, dobrze jest podać przykłady tego, jak zmieniły one nasze życie. Przenośne automaty do gier, telefony komórkowe i smartfony są urządzeniami dobrze znanymi, zwłaszcza ludziom młodym. Pierwszy na świecie przenośny automat do gier pojawił się w roku 1979 [1], a telefony komórkowe stały się dostępne komercyjnie w roku 1984 [2]. Jednak aż do końca lat dziewięćdziesiątych wszystkie wyświetlacze tych urządzeń były monochromatyczne. Trzeba więc podkreślić, że młodsze pokolenie może obecnie cieszyć się przenośnymi automatami do gier, telefonami komórkowymi i smartfonami, które są w pełni wielobarwne, dzięki powstaniu niebieskich diod LED. Dziś ich zastosowania nie ograniczają się tylko do wyświetlaczy. W połączeniu z materiałami luminescencyjnymi (luminoforami) mogą one działać jako źródła światła białego [3] i są używane także jako oświetlenie w ogóle (np. jako latarki – przyp. red.).

W tym wstępie pozwolę sobie krótko wyjaśnić dlaczego ja sam zainteresowałem się rozwojem niebieskich

diod LED. Dwa działające w branży komputerowej wielkie koncerny: Microsoft i Apple zostały stworzone przez Billa Gatesa i Paula Allena w roku 1975 [4] oraz przez Steve Jobsa i Stephena Wozniaka w roku 1976 [5]. Od tego czasu rynek komputerów, a zwłaszcza osobistych systemów komputerowych (tzw. PC-tów) rozwinął się niepomiaralnie [6]. Kiedy te koncerny powstawały w powszechnym użyciu, w niemal wszystkich wyświetlaczach i systemach telewizji, były rury Brauna (rury katodowe). Były one zbyt duże, by można je było wykorzystać w laptopach. Wykorzystywanie zaś ich w telewizji miało tę wadę, że telewizory były zbyt duże, by wygodnie się mieścić w małych japońskich domach. Kiedy więc zobaczyłem w roku 1982 niebieskie diody LED, oparte na azotkach, jako temat możliwej do wykonania w Laboratorium im. Asakiego uniwersytetu w Nagoi pracy magisterskiej, bardzo się ucieszyłem. Powód jakim kierowałem się wybierając to laboratorium był taki, że jako naiwny magistrant sądziłem, iż problem opartych na azotkach niebieskich diod LED będzie łatwy do zrozumienia. Pomyślałem sobie, że jeśli uda mi się skonstruować niebieskie diody LED, przyczynię się do polepszenia jakości życia ludzi, pomagając stworzyć naścienne układy telewizyjne i eleganckie systemy

komputerów osobistych, tj. że zmienię świat. Nie byłem wtedy, oczywiście, świadom stopnia trudności tego problemu.

## 2. Trudności w stworzeniu opartych na GaN diod LED wysokiej jakości

Jeśli próbujemy wyhodować kryształ GaN z roztworu, potrzebujemy bardzo wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury - takich, jakie są konieczne do wyhodowania diamentu, lub nawet jeszcze wyższych [7,8]. Musimy więc wykorzystać reakcję chemiczną aby zredukować potrzebne do wyhodowania kryształu GaN ciśnienie i temperaturę. Musimy także użyć obcych podłoży. Aby zsyntetyzować GaN użyliśmy [9] amoniaku jako źródła azotu, ponieważ cząsteczki azotu są obojętne i nie wchodzi aktywnie w reakcje z metalicznym galem. Amoniak zaś jest bardzo aktywny w temperaturze około 1000°C, przy której można zsyntetyzować związek GaN. Paleta materiałów, które mogły być wykorzystane jako podłoże, była zatem ograniczona.

Szafir był jednym z najbardziej obiecujących materiałów mogących służyć za podłoże, gdyż jest stabilny w wysokich temperaturach i nie reaguje zbyt mocno z amoniakiem [10]. Jednak najpoważniejszym problemem przy wykorzystywaniu szafiru jest duże niedopasowanie struktur krystalicznych jego i azotku galu, dochodzące do 16% na każdą z krystalicznych płaszczyzn (0001). Niektórzy ludzie uważają, że hodowanie heteroepitaksjalne wymaga, by niedopasowanie nie było większe niż kilka procent [11]; szesnastoprocentowe niedopasowanie powinno więc czynić takie hodowanie niemożliwym.

W roku 1971 profesor Jacques Pankove otrzymał pierwsze niebieskie diody LED oparte na azotku galu. Były to diody typu metal-izolator-półprzewodnik (MIS, od ang. metal-insulator-semiconductor), wytworzone za pomocą epitaksji z wodoru w fazie gazowej (HVPE), na którą składała się reakcja chemiczna galu i chlorku wodoru prowadząca do powstania chlorku galu (GaCl) i amoniaku [12]. W owym czasie uważano, że z powodu samokompensacji nie jest możliwe wyhodowanie azotku galu typu *p* [13]. Samokompensacja polega na tym, że jeśli domieszkujemy akceptorami jako zanieczyszczeniami, to samorzutnie wygenerowana zostanie taka sama liczba donorów – nieobsadzonych stanów elektronowych w atomach azotu, które skompensują domieszkowe akceptory.

Innym powodem, dla którego jasne niebieskie diody LED są tak trudne do uzyskania, wiąże się z czułością ludzkiego oka. Jego czułość na czyste niebieskie światło wynosi tylko 3% czułości na światło żółto-zielone (o długości fali 555 nm) [14].

## 3. Sytuacja finansowa naszego laboratorium w połowie lat osiemdziesiątych i trudności w hodowaniu azotku galu na podłożu szafirowym

Pozwolę sobie wrócić do wczesnych lat osiemdziesiątych. Profesor Isamu Akasaki<sup>1</sup> swoje badania nad azotkami rozpoczął w roku 1967 [15] w Matsushita Research Institute w Tokio (MRTI), obecnie Panasonic od badania sproszkowanego azotku aluminium (AlN). Następnie jego zespół przystąpił do hodowania kryształów azotku galu (GaN) metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE) i zaobserwował ich luminescencję katodową. Jego zespół przerzucił się później na metodę HVPE i w końcu lat siedemdziesiątych zdołał uzyskać niebieskie diody LED typu MIS o konfiguracji flip-chip [16]. Niestety instytut MRIT podjął decyzję o zarzuceniu badań prowadzonych nad niebieskimi diodami LED opartymi na azotku galu, więc profesor Akasaki przeniósł się w roku 1981 na uniwersytet w Nagoi. Ja dołączyłem do jego laboratorium jako magistrant w roku 1982.

Problem z wytworzeniem niebieskich diod LED typu MIS przy użyciu metody HVPE polegał na tym, że wzrost kryształu był tak szybki, iż utrudniał kontrolowanie grubości warstwy izolującej w strukturze typu MIS. Z tego powodu nie dawało się kontrolować roboczego napięcia. Profesor Akasaki zauważył także trudności w hodowaniu azotku galu metodą MBE. Postanowił więc przy hodowaniu kryształów azotku galu posłużyć się epitaksją z metalo-organicznej fazy gazowej (MOVPE). Ówczesne środki finansowe przeznaczone na badania naszego laboratorium były niewystarczające [17]. Ponadto nie było dostępnej komercyjnie aparatury przeznaczonej specjalnie do hodowania azotku galu metodą MOVPE. W związku z tym nie było jak nabyć takiej aparatury. Z tego to powodu w roku 1982 pewien starszy ode mnie o dwa lata magistrant sam zbudował pierwszy reaktor MOVPE typu pionowego [18]. W tamtym czasie szybkość przepływu (gazu w tym reaktorze – przyp. tłum.) była tak mała, że nie udawało się wyhodować azotku galu wykorzystując wodór jako nośnik gazowy. Próbowałem zobrazować charakter przepływu wykorzystując reakcję zachodzącą pomiędzy  $TiCl_4$  i  $H_2O$  do otrzymania sproszkowanego  $TiO_2$  i przekonałem się, że szybkość przepływu byłaby zbyt mała, gdybym jako nośnika gazowego użył wodoru.

W roku 1984 do laboratorium profesora Akasakiego dołączył doktorant, dziś doktor, Yasuo Koide i rozpoczął badania nad AlGaIn i AlN, podczas gdy ja skupiałem się na hodowaniu azotku galu. Z doświadczenia wiedziałem, że jeśli w reaktorze użyję starego zestawu rur doprowadzających gaz, szybkość przepływu będzie za mała.

---

1. Który otrzymał nagrodę Nobla wraz z autorem tego artykułu.

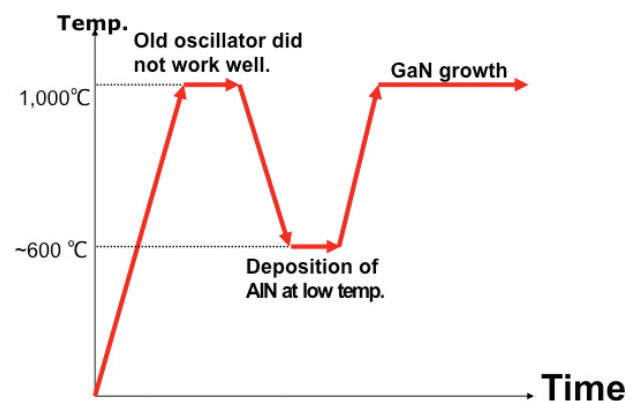
Połączyłem więc wszystkie strugi gazu w jedną i zwiększyłem szybkość przepływu z kilku centymetrów na sekundę do czterech metrów na sekundę [19]. Udało mi się wtedy wreszcie wyhodować kryształ azotku galu na podłożu szafiryowym, mimo iż korzystałem z wodoru jako nośnika gazowego. Powierzchnia jego była jednak dość szorstka, a jakość kiepska.

Wielokrotnie próbowałem wyhodować kryształ azotku galu zmieniając temperaturę, szybkość przepływu, rodzaj nośnika gazowego, konfigurację rur, kształt susceptora (pochłaniacza) i inne parametry. Wyhodować wysokiej jakości kryształu GaN o gładkiej powierzchni jednak nie mogłem. Problem z szesnastoprocentowym niedopasowaniem był zbyt trudny do przewyższenia dla magistranta. Prawie dwa lata mięły mi więc bez żadnego sukcesu.

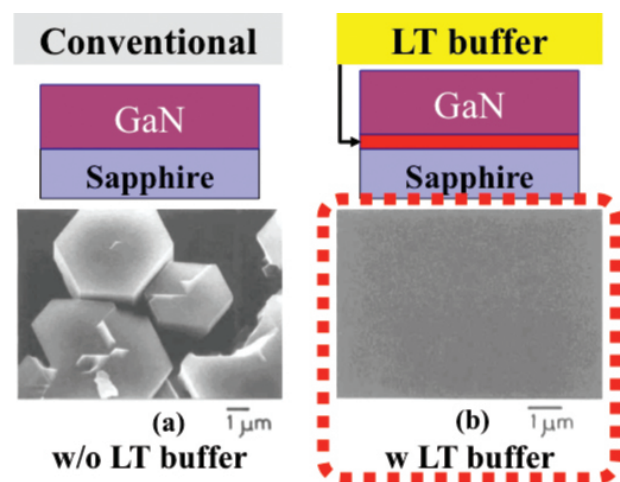
#### 4. Warstwa buforowa odkładana w niskiej temperaturze

W lutym 1985 roku kończyłem już niemal moje studia magisterskie. Pewien student z zagranicy i ja zdecydowaliśmy się rozpocząć program studiów doktoranckich od kwietnia. Podczas gdy wszyscy inni japońscy studenci robili dyplomy, ja samotnie wykonywałem doświadczenia. W tym samym czasie dr Koide hodował azotki zawierające glin (Al), takie jak AlN, AlGaIn, a ja hodowałem kryształy azotku galu. Gdy porównaliśmy jego zawierające glin kryształy z moimi kryształami GaN, powierzchnie otrzymywanych przez niego kryształów wydawały się gładkie. Pomyślałem więc, że związek AlN może być wykorzystany do skutecznego hodowania kryształów GaN o lepszej morfologii powierzchni. Spróbowałem więc wyhodować cienką warstwę AlN na podłożu szafiryowym tuż przed rozpoczęciem hodowania GaN. Wiedziałem, że temperatura, w której zachodzi epitaksja AlN powinna być wyższa niż 1200° C. Ponieważ stary oscylator indukcyjny nie działał należycie, nie mogłem spowodować, żeby temperatura osiągnęła 1200° C. Nagle przypomniałem sobie jednak pewną rozmowę toczoną w laboratorium. Doktor Sawaki, który był wtedy profesorem nadzwyczajnym, tłumaczył proces hodowania fosorku boru (BP) na krzemie (Si) [20], których niedopasowanie też jest duże, rzędu 16%. Wyjaśniał skuteczność wstępnego przepływu fosoru jako gazu-źródła tuż przed rozpoczęciem hodowania kryształu BP i wspominał, że atomy fosoru wydają się odgrywać rolę zarodków. Wyobraziłem więc sobie, że jeśli dostarczę małą ilość AlN przy niskiej temperaturze, związek ten powinien stanowić zarodki. Sekwencja temperatur w trakcie hodowania kryształu jest pokazana na ryc. 1. Zwykle w trakcie wzrostu kryształu zaglądałem do wnętrza reaktora aby zobaczyć, czy na pod-

łożu jest ślad interferencyjny, dzięki któremu mógłbym sprawdzić, czy gaz-źródło dopływał prawidłowo. Wtedy jednak byłem zmęczony i zapomniałem o zrobieniu tego. Gdy potem wydobylem próbkę z reaktora, zobaczyłem, że ma ona doskonale gładkie i przezroczyste powierzchnie. Pomyślałem "O!, popełniłem jakiś błąd. Zapomniałem doprowadzić trójmetylogal ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ )!" Jednak po przemyśleniu sprawy uznałem, że błędu nie zrobiłem. Zbadałem więc powierzchnię pod mikroskopem Nomarskiego i stwierdziłem, że udało mi się wyhodować atomowo płaski kryształ GaN pokazany na ryc. 2. Idąc za radą profesora Akasakiego zbadałem też inne właściwości (otrzymanego kryształu – przyp. red.), krystaliczne, optyczne i elektryczne, które wszystkie, jak się okazało, przewyższały znane z wcześniejszych doniesień. Proces, którym się posłużyłem jest znany jako *technologia warstwy buforowej odkładanej w niskiej temperaturze*. Jest ona (obecnie – przyp. red.) wykorzystywana przez licznych badaczy na całym świecie [21–37].



Ryc. 1. Sekwencja temperatur susceptora (pochłaniacza) podczas hodowania kryształu azotku galu na podłożu szafiryowym przy użyciu buforowej warstwy AlN odłożonej w niskiej temperaturze

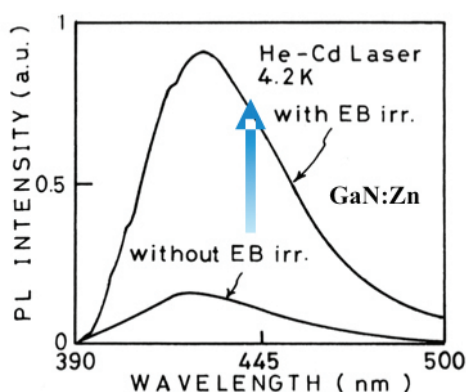


Ryc. 2. Otrzymywany za pomocą mikroskopu elektronowego obraz kryształu GaN na szafiryowym podłożu (0001): a) bez oraz b) z odłożoną w niskiej temperaturze buforową warstwę AlN [19]



### 5. Uzyskanie kryształu GaN typu *p*

Następnym naszym zadaniem było otrzymanie kryształu GaN typu *p*. Wielokrotnie hodowałem domieszkowany cynkiem (Zn) kryształ GaN, jednak wszystkie otrzymywane próbki wykazywały dużą oporność lub były typu *n*. W roku 1987, w trakcie realizowania programu mojego doktoratu, obserwowałem bardzo silną emisję ekscytonów z takiego domieszkowanego cynkiem azotku galu wyhodowanego na płaszczyźnie *c* lub *a* szafiru w kriogenicznych temperaturach [22]. Zmierzyłem także potencjał deformacji takiego kryształu. Wyniki te bardzo mnie podekscytowały, więc próbowałem je przedstawić na dorocznym jesiennym posiedzeniu Japońskiego Towarzystwa Fizyki Stosowanej odbywającym się na uniwersytecie w Nagoi. Ze zdziwieniem zobaczyłem jednak, że moje wystąpienie zgromadziło w sali tylko cztery osoby: przewodniczącego sesji, profesora Akasakiego, jeszcze jednego uczestnika i mnie. W tamtym okresie pozostali badacze byli zainteresowani innymi złożonymi półprzewodnikami, takimi jak GaAs i ZnSe, a ci którzy badali azotek galu stanowili mniejszość. Także w roku 1988, podczas stażu stanowiącego część programu moich studiów doktoranckich odkryłem, iż spowodowana obecnością cynku (Zn) niebieska emisja zostaje nieodwracalnie wzmocniona podczas pomiarów katodoluminescencyjnych, tak jak to pokazuje wykres na ryc. 3 [38]. Nazwałem więc ten proces kuracją przez napromieniowywanie wiązką niskoenergetycznych elektronów (LEEBI). Nawet jednak po takiej kuracji, domieszkowany cynkiem azotek galu nie wykazywał przewodnictwa typu *p*. Zjawisko to było już wcześniej opublikowane przez badaczy radzieckich [39].



Ryc. 3. Zmiana natężenia niebieskiej fotoluminescencji wskutek napromieniowania domieszkowanego cynkiem azotku galu wiązką elektronów

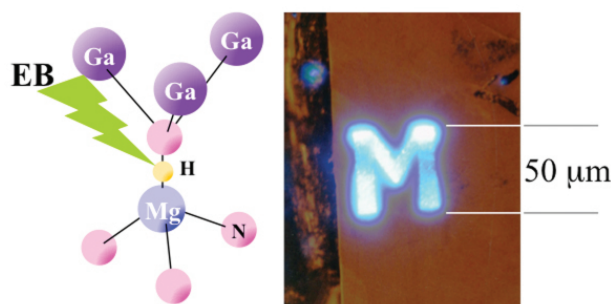
W roku 1989 zostałem zatrudniony jako pracownik naukowy w laboratorium Akasakiego uniwersytetu w Nagoi. Gdy studiowałem podręcznik *Bonds and bands in semiconductors* (Wiązania i pasma w nadprzewodnikach) napisany przez J.C. Phillipsa [40] zamieszczone w nim

wykresy wydały mi się szczególnie interesujące. Pokazywały, że w aktywowaniu akceptorów od cynku lepszy jest magnez (Mg). Źródło magnezu, bis-Cp<sub>2</sub>Mg, było jednak za drogie. Błagałem więc profesora Akasakiego, żeby mi pozwolił zakupić jedno. Profesor łaskawie udzielił mi zgody i po wielomiesięcznym oczekiwaniu na jego dostarczenie mogłem wraz z moim partnerem w laboratorium, Masahiro Kito, który był wtedy magistrantem, zacząć hodować wiele próbek domieszkowanych magnezem.

Chciałbym tu wspomnieć pochodzącą z 1972 roku pionierską pracę dr. H.P. Maruski [41], który w owym czasie był studentem na uniwersytecie Stanforda. Udało mu się wytworzyć, przy użyciu domieszkowanego magnezem azotku galu, pierwsze na świecie fioletowe diody LED typu MIS.

Wszystkie nasze domieszkowane magnezem próbki GaN, gdy były badane takimi, jakie zostały wyhodowane, miały dużą oporność. Jednak po kuracji LEEBI niektóre próbki wykazywały zachowanie typu *p*, gdy były poddawane pomiarom za pomocą gorących sond. Wiedziałem, że takie sondy nie są zbyt godne zaufania i że nikt mi nie uwierzy, że uzyskane zostało przewodnictwo typu *p*. Dlatego pan Kito poddał próbki pomiarom efektu Halla i wtedy ostatecznie uznaliśmy, że uzyskaliśmy po raz pierwszy na świecie kryształy azotku galu typu *p*. Wytworzyliśmy także działające jak złącze *p-n* ultrafioletowe diody LED, pokazane na ryc. 4 [42–45]. Wkrótce potem zespół dr. Shuji Nakamury również wykorzystał kurację LEEBI [46, 47]. W 1992 roku dr. Nakamura ogłosił, że można otrzymać azotek galu typu *p* poprzez zwykłe termiczne wyżarzanie [48]. Dziś niemal wszystkie koncerny produkujące diody LED stosują termiczne wyżarzanie.

Profesor J.A. van Vechten [49] zauważył jako pierwszy, że do mechanizmu przewodnictwa typu *p* przyczynia się desorpcja wodoru w pobliżu akceptorów magnezowych, jak pokazano na ryc. 4. Zostało to potwierdzone eksperymentalnie przez dr. Nakamurę [48].



Ryc. 4. Schematyczny rysunek aktywacji pasywowanego magnezem wodoru w azotku galu [48] oraz charakter elektroluminescencji diody LED, w której tylko obszar tworzący literę „M” został napromieniowany wiązką elektronów [41]

## 6. Próby wyhodowania kryształu InGaN

Dla nas następnym ważnym zadaniem było uzyskanie prawdziwej niebieskiej emisji przy wykorzystaniu przejść pomiędzy pasmami. Spróbaliśmy więc wyhodować kryształ InGaN. Było to jednak także bardzo trudne, więc udało nam się jedynie wyhodować kryształ, w którym ind stanowił mniej niż 1,7% składu [50].

W roku 1989 zespół dr. Takashi Matsouki z NTT doniósł, że udało im się wyhodować kryształ InGaN przy bardzo wysokim stężeniu dostarczanego amoniaku i jednoczesnym wykorzystywaniu azotu jako gazu-nośnika [51]. Ogłosili też, że uzyskali niebiesko-fioletową fotoluminescencję o temperaturze 77 K, co wskazywało na występowanie indu wśród składników. W temperaturze pokojowej obserwowana była żółta emisja (emisja światła żółtego – przyp. red.) z głębokich poziomów. Mechanizm włączania indu do kryształu GaN został wyjaśniony przez profesora Akinori Koukitu i innych [53,54] za pomocą analizy termodynamicznej.

Wreszcie, łącząc technologię hodowania wysokiej jakości kryształów, wykorzystującą warstwę buforową odkładaną w niskiej temperaturze, z technologią hodowania kryształów typu *p* i technologią hodowania InGaN, koncern Nichia zdołał w roku 1993, jako pierwszy na świecie skomercjalizować niebieskie diody LED typu podwójnej heterostruktury na kryształach InGaN [55]. Koncern ten wytworzył też w roku 1995 diody LED o strukturze pojedynczej studni kwantowej [56], które są także ważnym elementem technologii zwiększającej wydajność azotkowych diod LED, ponieważ bardzo wąska studnia kwantowa tłumy kwantowy efekt Starka [57], zwiększając tym samym prawdopodobieństwo zajęcia przejścia [58].

## 7. Przyczynianie się niebieskich diod LED typu InGaN do oszczędzania energii

Kończąc pozwolę sobie wytłumaczyć, jak diody LED typu InGaN przyczyniają się do poprawy sytuacji z energią elektryczną, zwłaszcza w Japonii. Wielu ludzi pamięta wielkie trzęsienie ziemi we wschodniej części Japonii z roku 2011 i stopienie się w jego wyniku reaktorów elektrowni jądrowych. Obecnie w Japonii nie działa żaden z 48 wytwarzających energię elektryczną reaktorów [59]. Reaktory te przed rokiem 2011 wytwarzały 30% japońskiej energii elektrycznej. Musimy więc znaleźć jakiś sposób przystosowania się do 30% spadku wytwarzania mocy. Amerykański Departament Energii oszacował, że aby zredukować w Stanach zużycie energii elektrycznej o 7%, trzeba będzie do roku 2030 zastąpić ponad 70% żarówek układami oświetleniowymi opartymi na technologii LED [60]. W przypadku Japonii oczekuje się, iż rozpowszechnienie się na rynku układów oświetlenio-

wych typu LEDE będzie znacznie szybsze. Jedna z instytucji badawczych działających w Japonii przewiduje, że do roku 2020 ponad 70% wszystkich systemów oświetleniowych zostanie zastąpione systemami LED [61].

Co ważniejsze, możemy zbudować kompaktowe układy oświetleniowe i dostarczać młodzieży, zwłaszcza dzieciom, mieszkającej w miejscach odległych bez dostępu do elektryczności. Rycina 5 pokazuje udostępniony przez NASA widok Ziemi w nocy [62]. Korzystając z układu oświetleniowego typu LED zaopatrzonego w panel baterii słonecznych i baterię, dzieci będą mogły czytać książki i uczyć się w nocy, tak jak to pokazują okienka zamieszczone na ryc. 5.



Ryc. 5. Obraz Ziemi nocą (udostępnione przez NASA [62])

Na koniec chciałbym się zwrócić do młodszych badaczy. Kiedy stworzyliśmy niskotemperaturową (LT) warstwę buforową byłem 24-letnim magistrantem, a kiedy pierwszy raz uzyskaliśmy kryształ GaN typ *p* miałem 28 lat. Oczywiście miałem szczęście prowadzić badania pod zakomitą opieką profesora Akasakiego i wielu wybitnych kolegów. Dziś aparatura i finansowanie są o wiele lepsze niż w latach osiemdziesiątych XX w. Chciałbym więc widzieć młode pokolenie atakujące zagadnienia, które przyczynią się do poprawy warunków ludzkiego życia. Czyniąc tak młodzi mogą stworzyć dla siebie samych znacznie lepszy świat.

## Podziękowania

Chciałbym podziękować następującym osobom: Isamu Akasaki, Nobuhiko Sawaki, Kazumasa Hiramatsu, Shigeru Tamura, Atsushi Shimizu, Yasuo Koide, Kenji Itoh, Takahiro Tozawa, Masahiro Kito, Kouichi Naniwae; dawnym studentom Laboratorium Akasakiego Uniwersytetu w Nagoi: Satoshi Kamiyama, Tetsua Takeuchi i Motoaki Iwaya; dawnym studentom Laboratorium Akasakiego i Amano Uniwersytetu w Meijo: Masahito Yamaguchi, Yoshio Honda, Guangju Ju, Kaddour Lekhal oraz Siyoung Bae; studentom Laboratorium Amano,

Yamaguchi i Hondy uniwersytetu w Nagoi: Aki Eguchi, Masako Yasui, Yoko Tatsumi, Tomoko Hosoe, Michinari Hamaguchi, Hideyo Kunieda, Youshihito Watanabe, Yasuo Suzuoki i Seiichi Matsuo; pracownikom Uniwersytetu w Nagoi: Koichi Ota, Naok Shibata, Nobuo Okazaki, Katsushide Manabe, Michinari Sassa, Hisaki Kato, Masahiro Kotaki i Tadashi Arashima; pracownikom Toyoda Gosei: Masafumi Hashimoto, Akira Hirano, Masamichi Ipponmatsu, Cyril Pernot, Hidemasa Tomosawa i Toshihiko Kai, a także pracownikom UVCR i Nikkisa.

Na koniec chciałem wyrazić serdeczną wdzięczność moim rodzicom Yoshiko i Tatsuji Amano, memu bratu Takashi Amano i mojej rodzinie: Kasumi, Aya i Mitsuru Amano.

#### LITERATURA

- [http://gaming.wikia.com/wiki/History\\_of\\_handheld\\_game\\_consoles](http://gaming.wikia.com/wiki/History_of_handheld_game_consoles)
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Mobile\\_phone](http://en.wikipedia.org/wiki/Mobile_phone)
- P. Schlotter, R. Schmidt and J. Schneider, *Appl. Phys.*, **A64** (1997) 417.
- <http://news.bbc.co.uk/2/hi/business/5085630.stm>
- <http://www.notablebiographies.com/Ho-Jo/Jobs-Steve.html>
- <http://www.maximizingprogress.org/2012/03/platform-wars-history-of-emergent.html>
- S. Porowski and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, **178** (1997) 174.
- F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, *Nature*, **176** (1955) 51.
- W. C. Johnson, J. B. Parsons and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.*, **6** (1932) 7.
- H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1969) 327.
- For example, F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198** (1949) 205.
- J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeleyheiser, *J. Lumin.*, **4** (1971) 63.
- For example, G. Mandel, *Phys. Rev. A*, **134** (1964) 1073.
- For example, photopic  $V(\lambda)$  modified by Vos (1978) [http://www.cvrl.org/Copyright © 1995"=2015 Color and Vision Research Labs](http://www.cvrl.org/Copyright%20%26%201995%3D%202015%20Color%20and%20Vision%20Research%20Labs).
- I. Akasaki and M. Hashimoto, *Solid State Commun.*, **5** (1967) 851.
- Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **63** (1982) 479.
- For example, <http://www.mext.go.jp/english/whitepaper/1302651.htm>
- M. Hashimoto, H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **68** (1984) 163.
- H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 353.
- T. Nishinaga and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** (1975) 753.
- H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide and N. Sawaki, *Thin Solid Films*, **163** (1988) 415.
- H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L1384.
- I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, **98** (1989) 209.
- H. Amano, T. Asahi and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L205.
- K. Hiramatsu, H. Amano, I. Akasaki, H. Kato, N. Koide and K. Manabe, *J. Cryst. Growth*, **107** (1991) 509.
- K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki, *J. Cryst. Growth*, **115** (1991) 628.
- N. Kuwano, T. Shiraishi, A. Koga, K. Oki, K. Hiramatsu, H. Amano, K. Itoh and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **115** (1991) 381.
- S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 1620.
- H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **115** (1991) 648.
- J. N. Kuznia, M. A. Khan, D. T. Olson, R. Kaplan and J. Freitas, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 4700.
- S. T. Kim, H. Amano, I. Akasaki and N. Koide, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 1535.
- T. Sasaoka and T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 192.
- Y.M. Le Vaillant, R. Bisaro, J. Oliver, O. Durand, J.Y. Duboz, S. Ruffenach-Clur, O. Briot, B. Gil and R.L. Aulombard, *Mater. Sci. Eng.*, **B50** (1997) 32.
- M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L316.
- Y.M. Le Vaillant, R. Bisaro, J. Olivier, O. Durand, J-Y. Duboz, S. Ruffenach-Clur, O. Briot, B. Gil, and R.L. Aulombard, *J. Cryst. Growth*, **189/190** (1998) 282.
- Y. Kobayashi, T. Akasaki and N. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1208.
- T. Ito, K. Phtsuka, K. Kuwahara, M. Sumiya, Y. Takano and S. Fuke, *J. Cryst. Growth*, **205** (1999) 20.
- H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda and Y. Ishii, *J. Lumin.*, **40-41** (1988) 121.
- G.V. Saporin, S.K. Obyden, M.V. Chukichev, S.J. Popov, *J. Lumin.* **31 & 32** (1984), 684.
- J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, 1st edition, Academic Press 1973.

41. H. P. Maruska, W. C. Rhines and D. A. Stevenson, *Mater. Res. Bull.*, **7** (1972) 777.
42. H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L2112.
43. H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 1639.
44. I. Akasaki, H. Amano, M. Kito and K. Hiramatsu, *J. Lumin.*, **48 & 49** (1991) 666.
45. I. Akasaki, H. Amano, H. Murakami, M. Sassa, H. Kato and K. Manabe, *J. Cryst. Growth*, **128** (1993) 379.
46. S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L1708.
47. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 1258.
48. S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L139.
49. J. A. Van Vechten, J. D. Zook, R. D. Horning and B. Goldenberg, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3662.
50. T. Kozawa, Master's Thesis, Nagoya University, 1987.
51. T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki and A. Katsui, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **106** (1990) 141.
52. N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2251.
53. A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L673.
54. A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi and H. Seki, *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 99.
55. S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L8.
56. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L797.
57. H. Amano and I. Akasaki, Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, V-7 (1995) 683.
58. T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L382.
59. [http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/nuclear/001/pdf/001\\_02\\_001.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/001/pdf/001_02_001.pdf) (in Japanese)
60. U.S. Department of Energy, *Energy Savings Potential of Solid-State Lighting in General Illumination Applications*, Jan. 2012, (2012) 4. ([http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl\\_energy-savings-report\\_jan-2012.pdf](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*, (2014) 41.
62. <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/NightLights/page3.php>

Przekład Piotr Chankowski