



# GaN系半導体レーザーの可能性

赤崎 勇・天野 浩

名城大学理工学部電気電子工学科 〒468 名古屋市天白区塩釜口 1-501

(1993年8月16日受理)

## Prospects of GaN-Based Laser Diode

Isamu AKASAKI and Hiroshi AMANO

Department of Electrical and Electronic Engineering, Meiji University,  
1-501, Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468

### 1. はじめに

半導体発光デバイスのうち、赤外領域から緑色までの発光ダイオード(LED)が市販されて20年余り、現在研究開発の主力は、青(青緑)色、紫色、紫外LEDの実用化と既存のLEDの高性能化およびそれらの複合化に向けられている。一方、半導体レーザーダイオード(LD)についても、赤外LDが市販されて久しく最近では赤色LDも実用化され、現在その高性能化とさらに短波長(青緑色、青色、紫色、紫外)LDの開発競争が熾烈を極めている。

半導体発光デバイスはLED、LDとも肉眼を対象とするいわゆるディスプレイ分野では、種々の環境下で高輝度であることはもとより、フルカラーを再現するため三原色の一つ青色発光の実用化が、現在最大の課題である。

一方、光情報処理分野や新しい応用分野では、より短波長の発光デバイスが渴望されている。

本報告では、今後新しい分野を拓くと期待される4種の発光デバイス①紫～青緑色LEDおよび②同LD、③紫外LEDおよび④同LDのうち、本特集号の主旨に沿って②および④、すなわち短波長(青緑色、青色、紫色、紫外)LDに焦点をあてて論ずる。

短波長LDの候補材料としては、直接遷移型バンド構造をもつワイドギャップII-VI族化合物、同カルコパイライト型化合物<sup>1)</sup>およびIII族窒化物などが考えられるが、ここでは与えられた表題について、筆者らの研究を中心に現状と問題点を解説し、将来を展望する。

窒化ほう素(boron nitride: BN)を除くIII族窒化物

半導体、窒化アルミニウム(aluminum nitride: AlN)、窒化ガリウム(gallium nitride: GaN)、窒化インジウム(indium nitride: InN)、およびそれらの混晶( $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ( $x \geq 0, y \geq 0$ )は、室温大気圧における安定相がすべてウルツ鉱構造であり、ウルツ鉱構造のとき全組成域で直接遷移型バンド構造をとる。図1に、各III族窒化物結晶において室温でのC軸を法線とする面(C面)内の格子定数 $a$ とバンドギャップ $E_g$ の関係を示す。III族窒化物のバンドギャップは可視光全域から近紫外領域まで広がっていることがわかる。したがって、上記短波長領域の発光素子としての応用が期待される。LDの活性層としてGaN、InGaNあるいはInNを用いると、その発振波長は室温で $0.37 \mu\text{m}$ から $0.65 \mu\text{m}$ であり、ほぼ可視光全域から近紫外域をカバーできる。現在、電流注入による発振が確認されているZnSe系II-VI族化合物半導体(活性層材料は現在ZnCdSe)<sup>2)</sup>の発振波長である $0.48 \mu\text{m}$ (室温)以上に比べ、より短波長のLD実現の可視性がある。一方、クラッド層として期待されるAlGaNは、活性層として期待されるGaNとのバンドギャップ差は、例えばAlNモル分率0.1で約 $0.28 \text{ eV}$ と比較的大きいものの、Harrisonのモデル<sup>3)</sup>によれば、96%以上が伝導帯の不連続となり、価電子帯の不連続は極めて小さいと予想される。活性層としてGaInNを用いることにより、伝導帯、価電子帯ともに大きなバンド不連続を持つと期待される。

またIII族窒化物は堅牢・安定であり、化学薬品に対し容易にはエッチングされないという特徴があり、ZnSe系II-VI族化合物半導体とは対照的である。このことは

プロセス上非常に不利である反面、素子動作の安定性、高温安定性、耐環境特性等の点では寧ろ有利ではないかと考えられる。

しかしながら一般にⅢ族窒化物半導体は、(イ)融点における窒素の解離圧が極めて高く、融液成長法では大型単結晶の作製が極めて困難である。(ロ)ヘテロエピタキシャル成長においても、図1中の例からわかるように、Ⅲ族窒化物に格子整合する材料は ZnO 等極めて限られている。また、(ハ) (イ)、(ロ)のため残留キャリアや残留不純物が多くなる傾向があり、さらに  $E_g$  が ZnSe 系よりさらに大きいため、伝導性制御が極めて困難であり、特に p 型結晶の作製はほとんど不可能とされていた。

このように高品質単結晶作製、および伝導性制御ともに極めて困難であることから、1980年代前半までのⅢ族窒化物半導体に関する研究には、LD の実現を目指したものは見あたらず、応用面では専ら高抵抗 i 層を発光層として用いた mis 型構造の青色 LED の発表が中心であった。当時から基板には主として  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (サファイア) が用いられてきたが、図1から明らかのようにサファイアとⅢ族窒化物では格子定数が大きく異なり、また成長後の応力の発生要因となる熱膨張係数の差も大きい。クラックが発生し、単結晶とは言え低品質のものしか得られていなかった。1986年<sup>4)</sup>、筆者らは有機金属化合物気相成長 (metalorganic vapor phase epitaxy : MOVPE) 法を用いたサファイア基板上への GaN の成長において、成長直前に単結晶の成長温度より低い基板温度で、特異な構造を持つ AlN 薄層を堆積し緩衝層と

する (AlN 緩衝層技術) ことによって、GaN (あるいは AlGaN) 層の結晶性、表面平坦性のほか電氣的・光学的特性等各種特性が同時に飛躍的に向上することを見いだした。各種特性が格段に向上したこの高品質結晶を用いることにより、初めて GaN からの室温光励起紫外光誘導放出の観測に成功した<sup>5,6)</sup>。また、表面平坦性が向上したことから急峻な界面の AlGaN/GaN ヘテロ構造、特に量子井戸構造の作製も可能になった<sup>7)</sup>。

それまで GaN は故意に不純物を添加しなくても常に n 型伝導性を示し、室温での電子濃度が少なくとも  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上、多い場合には  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度とかなり高い値であった。これは、ドナーとして振る舞う不純物あるいは欠陥を多く含んでいることを示している。このような状態では、伝導性制御、特に p 型結晶の作製が困難であるのは当然である。AlN 緩衝層技術によりこの状況は一変した。故意に不純物添加しない場合、室温での電子濃度は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  台、あるいはそれ以下となり移動度も 1 桁以上向上した。次にこのような GaN 中で Si が浅いドナーとして振る舞うこと、さらにモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) がその原料ガスとして有効であることを見だし、その結果、n 層の伝導性を自由に制御できるようになった。

一方 p 型に関しては、AlN 緩衝層技術を用いてアクセプタ不純物添加結晶を作製しても高抵抗率を示すのみで、低抵抗 p 型結晶は得られなかった。1989年<sup>8)</sup>、それまで広く用いられてきた亜鉛 (Zn) のかわりに、高活性化率が期待されるマグネシウム (Mg) をアクセプタ不純物として選び、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{bis-Cp}_2\text{Mg}$ ) が Mg ドーピング用原料ガスとして有効であることを示した。GaN : Mg の成長後、低加速電子線照射 (low energy electron beam irradiation : LEEBI) 処理を行うことにより、低抵抗 p 型伝導性結晶が得られることを初めて見いだした<sup>9)</sup>。

また上記技術を用いて実際に発光素子を試作し、室温での電力効率約 1% という極短波長発光素子としては極めて高効率の紫外・青色 LED を実現した<sup>10)</sup>。

これらの成果のうち、特に、1. 緩衝層技術によるⅢ族窒化物結晶の高品質化、2. LEEBI 処理等による p 型結晶の実現、および 3. n 型および p 型ドーピングについては、日本のみならず世界各所でその効果が確認され<sup>11,12)</sup>、最近のⅢ族窒化物半導体研究の急速な進展のマイルストーンとなった。こうして 1980 年代後半以降世界各地、特に日本および米国の研究機関からⅢ族窒化物半導体の論文発表が急増し、その中にたびたび LD 応用という言葉が introduction 中に使われるようになった。

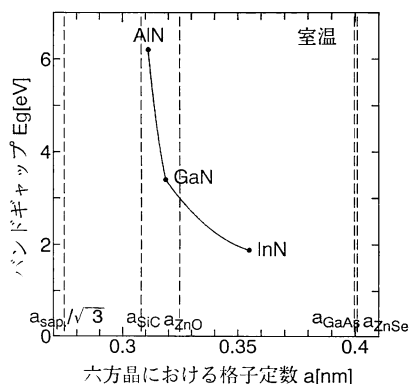


図1 六方晶における室温でのⅢ族窒化物のC面内の格子定数  $a$  とバンドギャップエネルギーとの関係。比較のため、六方晶系で考えた場合のサファイア、SiC、ZnO、GaAs および ZnSe の格子定数  $a$  の値も破線で示してある。C面上で GaN はサファイアの結晶軸と  $30^\circ$  ずれて配向することを考慮している。

確かに光励起室温紫外光誘導放出, 高効率 pn 接合 LED およびダブルヘテロ (DH) 構造等の実現は, III族窒化物半導体による短波長 LD の可能性を示している. しかしながら, III族窒化物半導体による LD の実現・実用化には, 結晶品質および伝導性等の一層の向上, さらにプロセス改善, 素子構造の改良・工夫等周辺技術を含め解決すべき多くの課題が残されている.

## 2. 試料作製

### 2.1 単結晶エピタキシャル層作製

III族窒化物, 特に GaN の作製に関する歴史は比較的浅く, 物性に関する本格的研究は 1960 年代後半<sup>13)</sup>の Maruska & Tietjen のハロゲン輸送法によるサファイア基板上への単結晶作製の成功により始まる. 以後, 単結晶膜の作製は, 主にハロゲン輸送法や MOVPE 法など気相成長法により作製が行われている. また, ガスソース分子線エピタキシー (MBE) 法でも試みられ<sup>14)</sup>, 最近では, 窒素の分解効率を高めた MBE 法<sup>15)</sup>の報告もある.

基板として用いられているサファイアと GaN は格子定数が 16% 程度異なり, また熱膨張係数も異なるためハロゲン輸送法や MOVPE 法ではクラックやピット等表面欠陥の多い結晶しか得られないのが実状であった. その表面欠陥の問題を克服し, 同時に結晶品質を格段に高めたのが, 前記 AlN 緩衝層を用いる MOVPE 法である. その方法を概説する. 試料作製は横型 MOVPE 炉により行った. Ga, Al, N 原料はそれぞれ, TMGa, TMAI および NH<sub>3</sub> である. 基板にはサファイア C 面を用い, 成長は大気圧で行った. この成長法の特徴は図 2 に示すように GaN (AlGa<sub>n</sub> にも適用できる) 成長直前に, 一旦基板温度を AlN あるいは GaN がエピタキシャル成長する温度よりも下げ, AlN 薄層を堆積することである. この状態では AlN 薄層は結晶ではない. 低温で AlN を堆積することにより, 適当な密度の結晶成長核をもち, しかも極めて平坦な, すなわち緩衝層として最適な AlN 薄層の形成が可能となる. 基板温度を GaN (あるいは AlGa<sub>n</sub>) のエピタキシャル温度に上昇させる段階, あるいはそれ以後に AlN 層は結晶化する. このとき, GaN (あるいは AlGa<sub>n</sub>) はエピタキシャル成長する. 成長初期は GaN は島状成長するが, 成長の進行とともに優先的結晶方位 (C 軸) をもち結晶方位の揃った層が支配的になるため, 基板あるいは AlN 界面から数百 nm 成長後は結晶欠陥の非常に少ない層が形成され二次元的層成長となる<sup>16,17)</sup>.

### 2.2 n 層伝導性制御

サファイア基板は絶縁体であるから, 裏面への電極形成は困難である. したがって直列抵抗による損失の低減のため低抵抗層の実現は不可避の課題である. 筆者らは n 型 GaN および AlGa<sub>n</sub> の低抵抗化を目指して, Si をドナー不純物として選び GaN および AlGa<sub>n</sub> の n 層の伝導性制御を行った<sup>18-20)</sup>. 図 3 にモノシラン供給量と室温での電子濃度の関係を示す. 電子濃度はモノシラン供給量に比例して変化しており, Si 添加により n 層の伝導性制御が可能である. 抵抗率にして  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  台前半まで実現されている. n-GaN と金属との接触比抵抗は, Foresi らが報告<sup>21)</sup>している. 彼らによれば, 金属が Al あるいは Au の場合, 接触比抵抗は  $10^{-7} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^2$  程度であり, 実用的な値である.

### 2.3 p 層作製

1980年代前半まではアクセプタ不純物として, また高効率の青色発光単位を形成するという理由から Zn が主に用いられており, 青色 mis-LED が試作されている.

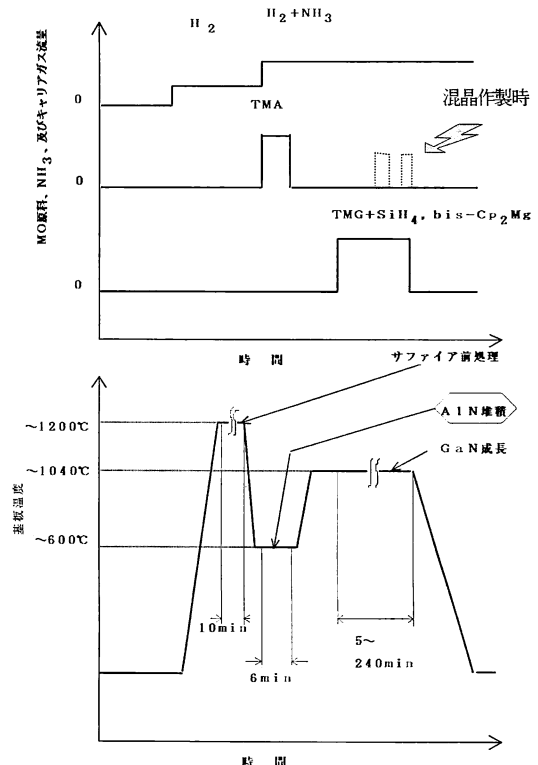


図 2 AlN 緩衝層を用いて III族窒化物結晶 MOVPE 成長プロセスにおける原料ガス供給とそのときの基板温度のタイミングチャート. AlN 緩衝層堆積時には GaN 成長時よりかなり基板温度を低くする.

筆者らは注入効率の向上, 特に LD 実現には p 型結晶の実現が不可欠であるとの観点から, Zn よりさらに高活性化率アクセプタとして期待される Mg に着目し, GaN の MOVPE 成長では初めて, bis-Cp<sub>2</sub>Mg を原料として用いた<sup>8)</sup>. Zn に比べ Mg は蒸気圧が低いため, 成長層への添加効率が高く, かつ Mg 濃度の基板温度依存性が小さいため, 制御が比較的容易であることを示した.

Zn を少量添加した GaN は低温 4.2 K では中性アクセプタに束縛された励起子による発光が主であり, 水素原子モデルを用いて Zn の活性化エネルギーは約 0.22 eV と求まる<sup>22)</sup>. 一方, Mg を少量添加した試料の PL スペクトルは低温では DA ペア発光が支配的であり, その温度消光特性から Mg アクセプタの活性化エネルギーとして約 0.16 eV という値を得た<sup>23)</sup>. Mg の活性化エネルギーはホール効果測定による正孔濃度の温度依存性からも求められており, PL 測定の結果とほぼ一致している.

MOVPE 法で, 成長したままの GaN:Mg は一般に高抵抗であるが, GaN の原子変位に必要な加速電圧よりかなり低い電圧の電子線の照射 (LEEBI) により低抵抗化し, p 型に変わる. 室温での正孔濃度は添加した Mg 濃度および LEEBI 処理条件に依存する. 現状ではまだ活性化エネルギーから求めた算定値と比較すると 1 桁程度低く, 検討する余地を残している. Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N 混晶でも GaN の場合とほぼ同様の結果を得ており, 正孔濃度は室温で約  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 抵抗率数  $\Omega \cdot \text{cm}$  程度である. p-GaN および p-AlGaIn に対する電極は, Au などによりオーム性接触形成が可能である. II-VI 族化合物で問題とされている p 層への低接触抵抗電極の形成の困難さは, III 族窒化物の場合にはまだ指摘された例

はない.

### 3. 多層構造の特性

#### 3.1 量子効果

AlN 緩衝層技術を用いて作製した膜は極めて平坦であるため, 顕微鏡観察のほか, X線回折などによる薄膜多層構造の評価も可能である. AlGaIn/GaN ヘテロ接合は原料ガス流量を変調することにより作製できる. 最小層厚 2.5 nm までの薄膜が確認されている<sup>7)</sup>. 量子効果に基づく PL ピークのシフト量は, クローニッヒ・ペニーモデルと傾向がよく一致している. III 族窒化物半導体超薄膜ヘテロ接合構造で, クローニッヒ・ペニーモデルに合う量子効果を示したのは本研究が初めてである.

#### 3.2 光励起室温誘導放出

AlN 緩衝層技術を用いて作製した GaN は, 室温でも励起子吸収が観測され, また光励起により誘導放出する. 図 4 (a) および (b) に光励起誘導放出実験における試料の配置を示す. 励起光には窒素パルスレーザー (波長 337.1 nm) を用いた. 図 4 (a) に示すように端面をフェブリペロー共振器ミラーとした通常の励起方法での発振閾値は約  $0.61 \text{ MW/cm}^2$  であった<sup>5,6)</sup>. 電流密度に換算すると  $166 \text{ KA/cm}^2$  であり, 電流注入による発振は極めて困難と思われる. 発振閾値の低減には素子構造の改善が必要である. 図 5 に示すように GaN のバンド端近傍の波長領域では, AlGaIn 混晶の屈折率は GaN のそれより小さいため DH 構造の採用により光閉じ込めが可能であり<sup>24)</sup>, 発振閾値の低減が期待される. Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N/GaN/Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N の DH 構造により, 室温光励起発振閾値は GaN 単独層の場合に比べ約 1/6 程度に低減した<sup>25,26)</sup>. 電流密度に換算すると約  $27 \text{ KA/cm}^2$  程度であり, 電流注入においても現実的な値である. さらに興味

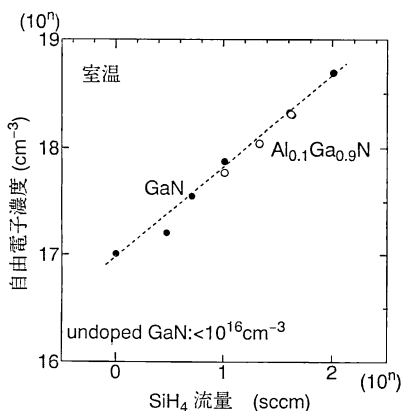


図 3 GaN および Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N における, SiH<sub>4</sub> 流量と室温での自由電子濃度の関係

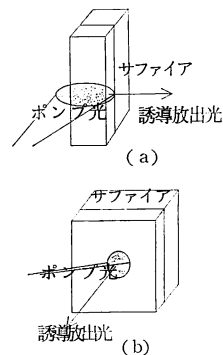


図 4 光励起誘導放出実験の配置概略図. (a) は端面からの誘導放出光, (b) は表面からの誘導放出光を調べる.

深いことにDH構造の試料は図4(b)に示す配置, すなわち面発光型の配置でも室温において誘導放出が観測される. 閾値は約  $0.1 \text{ MW/cm}^2$  程度であった<sup>23)</sup>. これは従来の GaN 単独層の面発光型光励起誘導放出の報告値<sup>27)</sup>の約  $1/20$  である.

図6には面発光型配置の前記DH構造の誘導放出スペクトル(図6(b))を示す. 比較のため図4(a)の配置で測定したDHからの誘導放出スペクトル(図6(a)), 同(a)配置のバルク GaN からの誘導放出スペクトル(図6(c)), わずかに Si 添加した GaN の弱励起 PL スペクトル(図6(d)), および膜厚約  $1 \mu\text{m}$  の GaN 単独層の吸収スペクトル(図6(e))も示す. すべて室温で測定している. GaN の吸収スペクトルにおける吸収端近くのピークは励起子吸収と思われる. DH 構造に

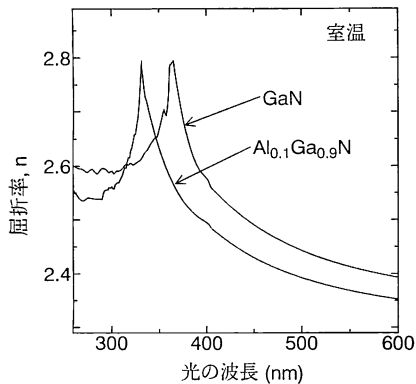


図5 GaN および  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  の室温での屈折率の波長分散

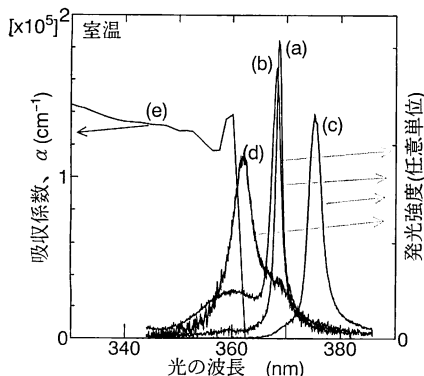


図6 (a)は図4(a)配置のDH構造の誘導放出スペクトル, (b)は図4(b)の配置で測定したDHからの誘導放出スペクトル, (c)は図4(a)配置のGaN単独層からの誘導放出スペクトル, (d)は微量にSiを添加したGaNからの弱励起PLスペクトル, (e)は膜厚約  $1 \mu\text{m}$  のGaN単独層の光吸収スペクトルをそれぞれ示す

よる誘導放出光は単独層のそれより高エネルギーではあるが, 吸収端よりは  $30 \sim 50 \text{ meV}$  ほど低エネルギーで生じる. 単独層とDHとのピークのずれはDH中の活性層がクラッド層の影響により圧縮応力を受けているためと思われる. 一方, 単独層, DHともに吸収端より低いエネルギーで発振している. このレッドシフトについては種々の原因が考えられるが, 詳細については現在検討中である.

### 3.3 電流注入発光特性

図7にMgドープ層のLEEBI処理により作製したGaNホモp-n接合LEDの電流注入発光スペクトルおよびDH構造p-n接合LEDの電流注入発光スペクトルを示す. DHの活性層は故意に不純物を添加していないn-GaNとし, その両側を  $\text{P-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  と  $\text{N-Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  で挟んでいる. GaNホモp-n接合LEDの発光はn-GaN層内のバンド間遷移に基づく発光(図中UVで示す), およびp-GaN層内でのMgの関連する発光(図中VBで示す)の二つのピークが明瞭に観測される. DH-LEDからのMgの関連する発光はホモpn-LEDのそれに比べバンドギャップの広がりに応じて高エネルギー側にシフトすることから, n-GaN層内でのバンド間遷移に基づく発光, およびP-AlGaN層内でのMgの関連する発光が重なっている. 図からわかるように, 活性層からの発光およびクラッド層からの発光ともに強く観察される. これは, 電子がn-GaNからP-AlGaNへ注入されることを示しており, P-AlGaNの正孔濃度の一層の向上とともに, 素子構成についても検討すべき課題を残している. pn-LEDの発光効率が高く, 室温, DC駆動で量子効率にして約1.5%にも達する. また, ホモpn-LEDと同様DH-LEDの発光出力も高く,

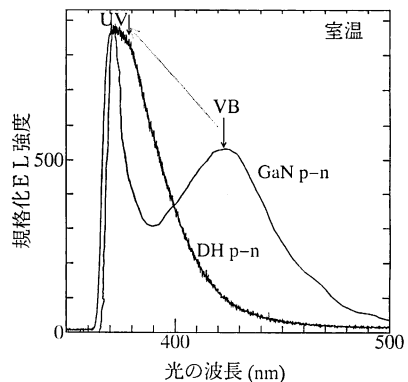


図7 Mg添加層のLEEBI処理により作製したGaNホモp-n接合LEDの電流注入発光スペクトルおよびAlGaN/GaN DH構造p-n接合LEDの電流注入発光スペクトル

しかも活性層からの発光, およびクラッド層からの発光ともに高注入でも飽和しない。

#### 4. おわりに

本報告では, III族窒化物系化合物半導体による, 極短波長 LD に関する筆者らの研究の現状について述べた。極短波長 LD の実現・実用化には, 結晶品質および伝導度の一層の向上はもとより, プロセス技術, 素子構造の改善等, 未解決の難問が山積している。短波長 LD 実現において先行している II-VI 族化合物の研究の歴史に比較して III族窒化物のそれは浅いが, ここ数年で研究が急速に進展しているのも事実である。今後の研究の更なる発展が期待される。

#### 文 献

- 1) 例えば, 原 和彦, 篠沢太郎, 本田 徹, 吉野淳二, 橋元 宏: “ワイドギャップ I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物の MOVPE”, 応用物理, **58** (1989) 1345.
- 2) 例えば, M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: “Blue-green laser diode,” Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1272. (他)
- 3) W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solid*, 1st ed. (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980) pp. 77-80.
- 4) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,” Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 353.
- 5) H. Amano, T. Asahi and I. Akasaki: “Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer,” Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L205.
- 6) H. Amano, T. Asahi, M. Kito and I. Akasaki: “Stimulated emission in MOVPE-grown GaN film,” J. Lumin., **48&49** (1991) 889.
- 7) K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: “Metalorganic vapor phase epitaxial growth and properties of GaN/Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N layered structures,” Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 1924.
- 8) H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: “Growth and luminescence properties of Mg-doped GaN prepared by MOVPE,” 10th-SOTAPOCS in 175th Electrochemical Society Meeting (Los Angeles, 1989); J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 1639.
- 9) H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki: “P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI),” Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112.
- 10) I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide and K. Manabe: “GaN-based UV/blue light emitting devices,” Inst. Phys. Conf. Ser., **129** (1992) 851.
- 11) 例えば, S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: “Highly p-type Mg-doped GaN films grown with GaN buffer layers,” Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L1708.
- 12) 例えば, J. N. Kuznia, M. A. Khan, D. T. Olson, R. Kaplan and J. Freitas: “Influence of buffer layers

on the deposition of high quality single crystal GaN over sapphire substrate,” J. Appl. Phys., **73** (1993) 4700.

- 13) H. P. Maruska and J. J. Tietjen: “The preparation and properties of vapor deposited single crystalline GaN,” Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 1049.
- 14) 小林敬幸, 菊地 哲, 大木芳正, 赤崎 勇: 特願昭 52-20015; 赤崎 勇, 林 厳雄: “青色発光素子開発に関する応用研究,” 通商産業省試験研究報告書 (1976).
- 15) 例えば, W. E. Hoke, P. J. Lemonias and D. G. Weir: “Evaluation of new plasma source for molecular beam epitaxial growth of InN and GaN growth,” J. Cryst. Growth, **111** (1991) 1024.
- 16) K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki: “Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE,” J. Cryst. Growth, **115** (1991) 628.
- 17) N. Kuwano, T. Shiraishi, A. Koga, K. Oki, K. Hiramatsu, H. Amano, K. Itoh and I. Akasaki: “Cross sectional TEM study of microstructures in MOVPE GaN films grown on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a buffer layer of AlN,” J. Cryst. Growth, **115** (1991) 381.
- 18) H. Amano and I. Akasaki: “Fabrication and properties of GaN p-n junction LED,” Mater. Res. Soc., Extended Abstract, EA-21 (1990) 165.
- 19) H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki: “Growth of Si-doped Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N on (0001) sapphire substrate by metalorganic vapor phase epitaxy,” J. Cryst. Growth, **115** (1991) 648.
- 20) N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: “Doping of GaN with Si and properties of blue m<sup>+</sup>/i/n/n<sup>+</sup> GaN LED with Si-doped n<sup>-</sup> layer by MOVPE,” J. Cryst. Growth, **115** (1991) 639.
- 21) J. S. Foresi and T. D. Moustakas: “Metal contacts to gallium nitride,” Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 2859.
- 22) H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki: “Hetero-epitaxial growth and the effect of strain on the luminescence properties of GaN films on (11 $\bar{2}$ 0) and (0001) sapphire substrate,” Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L1384.
- 23) I. Akasaki, H. Amano, M. Kito and K. Hiramatsu: “Photo luminescence of Mg-doped p-type GaN and electro-luminescence of GaN p-n junction LED,” J. Lumin., **48&49** (1991) 666.
- 24) H. Amano, N. Watanabe, N. Koide and I. Akasaki: “Room temperature low-threshold surface-stimulated emission by optical pumping from Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N/GaN double heterostructure,” Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L1000.
- 25) I. Akasaki and H. Amano: “Conductivity control of AlGaIn, fabrication of AlGaIn/GaN multi-heterostructure and their application to UV/blue light emitting devices,” Mater. Res. Soc. Symp., **242** (1992) 383.
- 26) I. Akasaki, H. Amano, N. Koide, M. Kotaki and K. Manabe: “Conductivity control of GaN and fabrication of UV/blue GaN light emitting devices,” Physica B, **185** (1993) 428.
- 27) M. A. Khan, D. T. Olson, J. M. Van Hove and J. N. Kuznia: “Vertical cavity room temperature stimulated emission from photopumped GaN deposited over sapphire substrate using low pressure metalorganic chemical vapor deposition,” Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 1515.