



応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 9月 11日

AlN の Mg アクセプタ束縛エネルギーについて：実験

On the substitutional Mg acceptor binding energy of AlN: experimental aspects

窒化アルミニウムのp型電気伝導制御の可能性を示唆 超ワイドバンドギャップ半導体の新たな物理を開拓

京大院工¹, 名大²

○石井良太¹, 吉川陽², 船戸充¹, 川上養一¹

E-mail: ryota.ishii@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp

【発表概要】

- ・ 超ワイドバンドギャップ半導体において有力な候補材料の一つである窒化アルミニウム (AlN) における、p型電気伝導制御において重要な指標であるMgアクセプタ束縛エネルギーを実験的・理論的に再検討
- ・ アクセプタ束縛エネルギーは先行研究で提案されている「500meV以上」を大きく下回り 330±80meVと再見積りされ、マグネシウムドーピングによる窒化アルミニウムのp型電気伝導制御の可能性を示した

超ワイドバンドギャップ半導体 (UWBG半導体) は、次世代パワー半導体および深紫外発光材料として現在研究開発が加速している。しかし応用上重要である両極性電気伝導制御は模索段階だ。京都大学大学院工学研究科の石井良太氏らによる研究グループは、超ワイドバンドギャップ半導体の候補材料の一つである窒化アルミニウム (AlN) において、従来は非現実的とされてきたマグネシウム (Mg) ドーピングによるp型電気伝導制御可能性の実験的・理論的再検討を行った。その結果、p型電気伝導制御の可能性を左右するアクセプタ束縛エネルギーは、先行研究で提案されている「500meV以上」を大きく下回り、330±80meVと再見積りされ、マグネシウムドーピングによる窒化アルミニウムのp型電気伝導制御の可能性を示した。今後の応用の礎となる、超ワイドバンドギャップ半導体の新しい物理の一端を解明した。

【詳細】

半導体の真髄は電気伝導制御にあり

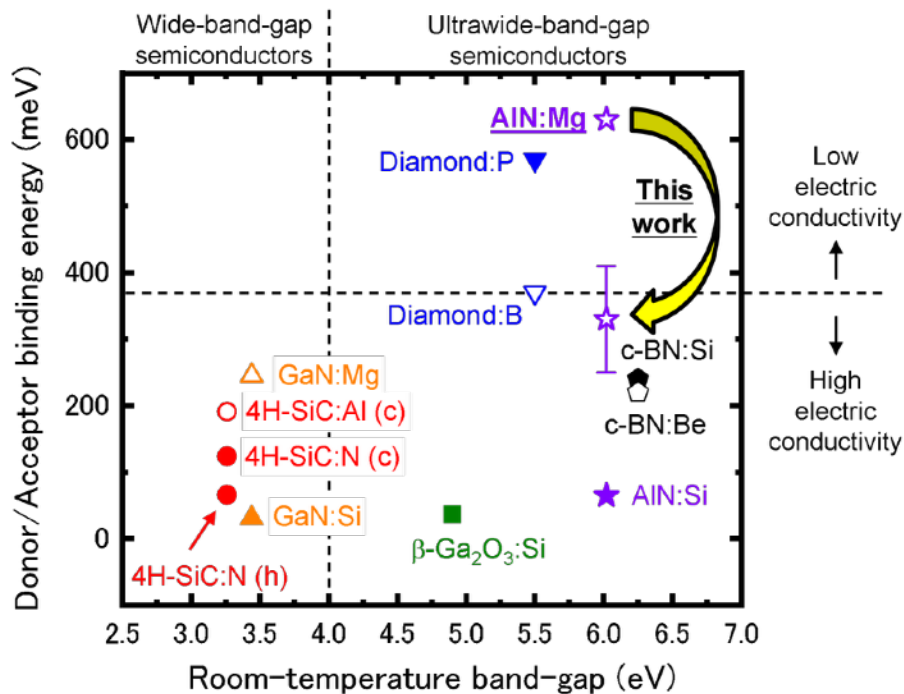


図1 今回の報告（窒化アルミニウムのMgアクセプタ束縛エネルギーの再見積もり〈This work〉）および、その他の半導体材料のドナー・アクセプタ束縛エネルギーと、室温におけるバンドギャップの関係。

超ワイドバンドギャップ半導体とは、バンドギャップ（※1）が非常に広い半導体のことを指す。そのバンドギャップの広さによって高電圧や高温に対する耐性が高く、優れた高周波特性を持つことから、電力の制御・変換を行うパワー半導体材料そして発光材料の観点からは深紫外発光材料として需要がある。

パソコンやスマートデバイスに搭載されているロジック半導体のほとんどはシリコンでできているが、シリコンのバンドギャップは1~2eV（エレクトロンボルト）の範囲にある。一方、エアコンやEV（電気自動車）の電源回路のパワー半導体として近年ワイドバンドギャップ半導体の搭載が進んでいる。ワイドバンドギャップ半導体のバンドギャップは通常3eV以上であり、中でもとりわけ大きいバンドギャップを持つ材料を超ワイドバンドギャップ半導体と呼ぶ。現在研究開発が進められている代表的な超ワイドバンドギャップ半導体材料には、ダイヤモンド（バンドギャップ 5.5 eV）、窒化アルミニウム（AlN、バンドギャップ 6.0 eV）などが挙げられる（図1）。

「私たちは超ワイドバンドギャップ半導体材料のうち、窒化アルミニウム（およびその混晶）に着目しています」と石井良太氏は話す。窒化アルミニウムは、まだ広範な応用には至っていないものの、新幹線や一部の電気自動車に使用されている炭化ケイ素を超える、パワー半導体としての高

い性能がある。「さらに窒化アルミニウムは、深紫外線を発光させる能力を持つという点で、一般的な青色発光ダイオードの材料として知られる『窒化ガリウム (GaN、バンドギャップ 3.4 eV)』(厳密には窒化インジウムガリウム (InGaN))とも一線を画す材料です。深紫外線の光源は、コロナウイルスやインフルエンザウイルスを不活化するデバイスへの応用が期待されており(※2)、近年その価値がさらに高まっています」(石井)

しかし、窒化アルミニウムをベースとする深紫外発光ダイオードには課題が存在する。青色発光ダイオードと比べて、深紫外発光ダイオードの発光効率是非常に低い。この発光効率の向上が研究者にとって大きな課題となっている。そして発光効率の向上の鍵の1つが、窒化アルミニウムにおける「(両極性)電気伝導制御」だという。

「半導体の真髄は、“半導体”、すなわち、金属と絶縁体の中間的な電気伝導率だけではないと私たちは考えています。半導体における重要な一機能は、必要な時に電気を流し、不要な時には止める、つまりスイッチとしての機能です。その上で、電気伝導制御の確立は、半導体技術における最重要の課題と言えます。超ワイドバンドギャップ半導体の場合、電気伝導制御の確立が一般に困難となります。これがデバイス応用における大きな障壁になります。私たちの研究は、窒化アルミニウムにおける、p型電気伝導制御が可能か不可能かを真に明らかにすることを目標としました」(石井)

※1 **バンドギャップ** 結晶のバンド構造における、禁制帯のエネルギー幅のこと。バンドギャップの値によって、物質は導体や絶縁体(または、その中間の半導体)に分けられる。

※2 上杉謙次郎ほか, スパッタアニール AlN を用いた波長 230 nm 帯 UV-LED の開発 <https://www.jsap.or.jp/docs/pressrelease/JSAP-2023spring-chumoku-08.pdf>

良質な窒化アルミニウム結晶が定説を覆す

半導体の基本的な要素技術に「ドーピング」がある。半導体に微量の他の元素(ドーパント)を導入(ドーピング)することで、導電性やキャリア密度など、半導体の電氣的性質をコントロールすることができる。たとえばダイヤモンドも超ワイドバンドギャップ半導体材料としての可能性が注目されているが、ドーピングなしに通常電気は流れない。そこでホウ素をドーピングすることでp型電気伝導制御が実現している。

半導体のp型電気伝導を制御する上で重要になる指標が「アクセプタ束縛エネルギー」だ。アクセプタは、p型半導体を作るために導入されるドーパントであり、通常、対象となる半導体よりも価電子数が1つ少ない元素(例: 4価のシリコンに対して3価のホウ素)が導入される。

p型半導体は、電気を運ぶキャリアに「正孔」を用いる。アクセプタを半導体に導入すると、価電子帯の上にエネルギー準位が形成され、アクセプタが電子を捕捉することで、残された「欠けた状態」が正孔として振る舞うようになる。

絶対零度では正孔はこのエネルギー準位に束縛される形で存在する。アクセプタ束縛エネルギーは、この束縛された正孔が価電子帯で完全に自由になるために必要なエネルギーを示す。言い換えれば、アクセプタ束縛エネルギーは、正孔がアクセプタから解放されて自由に移動できるようになるためのエネルギーと考えることができる。

アクセプタ束縛エネルギーが低いということは、正孔がアクセプタからより容易に解放され、自由に移動できることを意味するため、キャリア密度向上が見込まれる。この結果、半導体の導電性が向上する。

窒化ガリウムがそうであるように、窒化アルミニウムにおいてはマグネシウム(Mg)をドーピングすることによるp型電気伝導制御が最初の一手として考えられるが、「マグネシウムをドーピングすることによるAlNのp型電気伝導制御は困難である」ということがこれまでの通説だった。窒化アルミニウムのMgアクセプタ束縛エネルギーは500meV以上と大変高いとされ、そのため十分な伝導性を得ることができないとされてきた。しかし石井氏は、昨今の優れた窒化アルミニウム結晶に着目し、この通説を覆すことができないかと研究を始めた。「窒化アルミニウムにキャリアを誘起するためには、室温の熱エネルギーでは全然足りないということが知られており、とくにp型電気伝導はほぼ不可能だとされてきました。しかし、良質な窒化アルミニウム結晶を再評価すれば、何か新しい知見が得られるのではないかと」というモチベーションで研究を進めました」（石井）

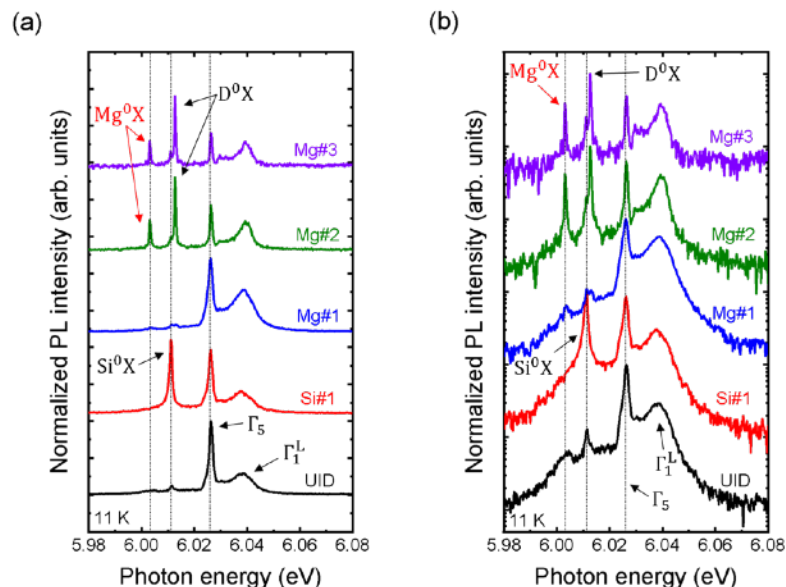


図2 窒化アルミニウム (UID)、シリコンをドーピングした窒化アルミニウム (Si#1)、マグネシウムを異なる濃度でドーピングした窒化アルミニウム (Mg#1-#3) のPLスペクトル (11 K)

実験では、ドーピングされていない窒化アルミニウム、シリコンをドーピングした窒化アルミニウム、マグネシウムを異なる濃度でドーピングした窒化アルミニウムのPLスペクトルを比較した

(図2)。これにより、どのピークが、どの不純物に由来するのかを特定することができるという。「結果として、2006年にNatureに掲載された先行研究(※3)による、窒化アルミニウムのMgアクセプタ束縛エネルギーである630meVという数字を、 $330\pm 80\text{meV}$ に、大幅に下方修正した再見積もりをすることに成功しました(図1)」(石井)

※3 Taniyasu et al., Nature 441, 325 (2006).

超ワイドバンドギャップ半導体の新たな物理

さらに石井氏らは、2000年代の先行研究である「Mgドープされた窒化アルミニウムは5.55 eVにブロード(太い発光幅)な発光を呈する。この発光の起源はDAペア発光(※4)であり、そのピークエネルギーからMgアクセプタ束縛エネルギーは510meV」という報告(※5)にも同様にメスを入れた。すなわち、良質な窒化アルミニウム結晶を用いて5.55 eVに現れる不純物発光スペクトルの評価を行ったのだ。

「実験をして確かめてみると、確かに5.55eVにブロードな発光が見られました。したがって、先行研究の実験結果は正しいと考えられます。しかしながら、図2の励起子発光(電子と正孔が結合した状態による発光)は結晶品質が良くなることで、非常にシャープなピークを持つことが分かりました。その一方で、この不純物発光スペクトルの発光線幅は相変わらず太い(11Kの極低温における)ままでした。この矛盾を解消するためには、新しい解釈が必要だと考えました。そこで私たちは、この発光は本質的にブロードな発光なのではないか、と考えました」(石井)

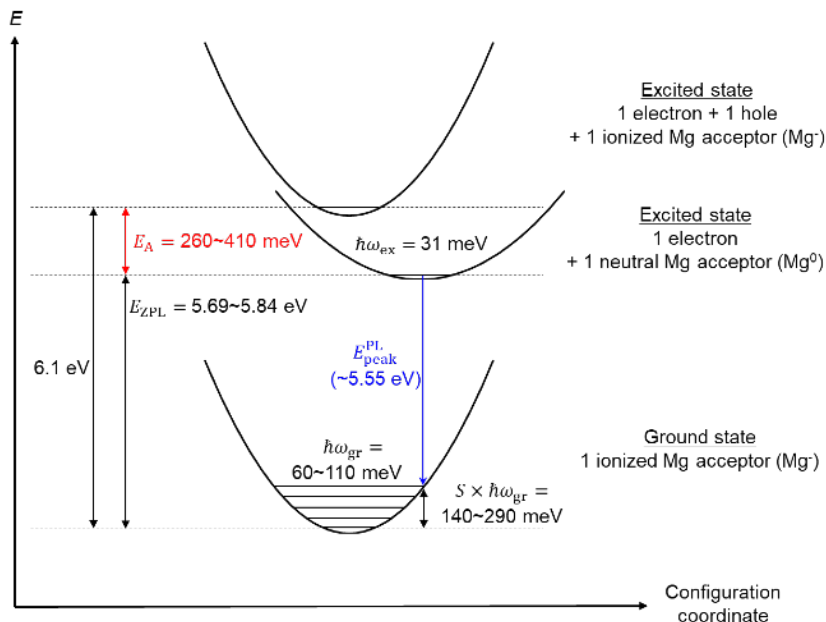


図3 AlN中のMg_{Al}の一次元配位座標図。5.55 eVの発光バンド(図中の青色下向き矢印)は、自由電子と中性Mgアクセプタ再結合(電子+Mg⁰→Mg⁺+光子)。

石井氏らは、このブロードな発光を説明するために「電子（正孔）・フォノン相互作用」を考慮に入れた。フォノンとは、結晶格子の振動を量子的に記述したもの。すなわち格子振動の量子をフォノンと呼ぶ。電子（正孔）・フォノン相互作用は、フォノンが電子（正孔）と相互に作用する現象を指す。電子（正孔）とフォノンが相互作用することで、物質の光学特性に変化が生じる。特に、吸収や発光のスペクトルにおける線幅やピーク位置のシフトが起こる。石井氏らは、マグネシウムがドーピングされた窒化アルミニウムが極低温（11 K）における太い発光線幅・非対称性を示すことは、強い電子（正孔）・フォノン相互作用を示唆するものであるとし、配位座標モデル解析によって、Mg アクセプタ束縛エネルギーはやはりこれまで通説とされてきた500meV以上という値よりも大幅に低い、と図2とは別の観点から再見積もりした。

「今回の報告は、“再見積もり”ですが、Mg ドーピングによる窒化アルミニウムのp型電気伝導制御は本質的には不可能ではないということを示したものです。超ワイドバンドギャップ半導体として期待されている窒化アルミニウムにおいて新しい物理が見いだせたことが大きな価値だと感じています。今後のさらなる革新的な応用への一歩となると嬉しいです」（石井）

※4 **DAペア発光** バンドギャップにおけるドナーに捕獲された電子と、アクセプタ準位に捕獲された正孔が再結合する際に起きる発光。

※5 Nam et al., APL 83, 878 (2003).