



窒化ガリウムへの原子層マグネシウム挿入による 超格子形成を初観測

～半導体材料に二次元金属が挿入された初例、電子デバイスの性能向上に寄与～

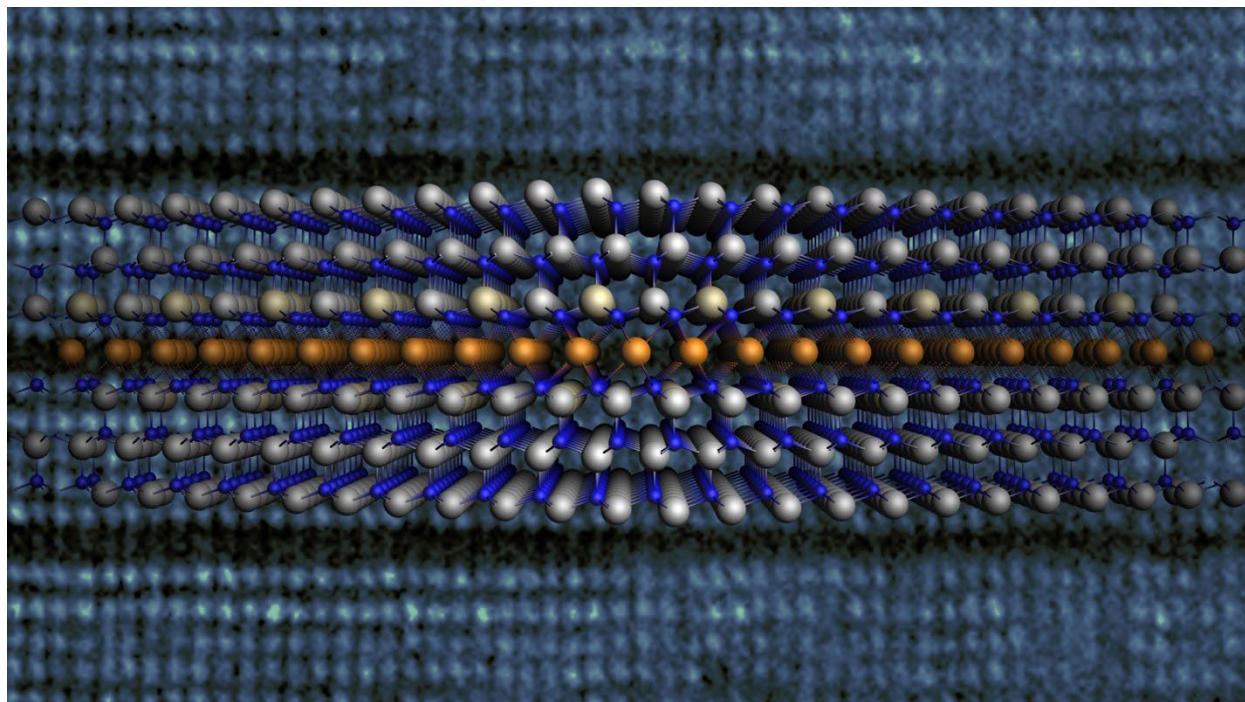
名古屋大学高等研究院/未来材料・システム研究所の王 嘉 YLC 特任助教、天野 浩 教授らの研究グループは、窒化ガリウム(GaN)と金属マグネシウム(Mg)の簡単な熱反応により、独特な超格子^{注1)}構造が形成されることを明らかにしました。これは、初めて単原子層(二次元)の金属が半導体材料に挿入されたことを確認した例であり、半導体ドーピングと弾性力学に関する新たな洞察を提供しています。これにより、P型窒化ガリウムベースのデバイス(発光ダイオード、レーザーダイオード、および電力制御機器)の性能向上が期待され、幅広い分野への応用が見込まれます。

【研究概要】

置換型マグネシウム(Mg)原子によるドーピングにより、P型窒化ガリウム(GaN)が実現されて以来、青色発光ダイオードなどの急速かつ持続的な発展が現代生活に大きな影響を与え、カーボンニュートラル社会への貢献が進んでいます。MgはGaNのP型伝導性を生み出す唯一の不純物元素として知られていました。しかし、GaNにおけるMgドーピングの完全なメカニズム、特にMgの低い固溶限とその偏析挙動は依然として不明です。この不確実性は、発光ダイオード、レーザーダイオード、パワートランジスタなどのGaNベースのデバイスの最適化を制限しています。

本研究では、大気圧下でGaN上に金属Mg膜をアニーリングすることにより、Mg挿入GaN型超格子(英:Mg-intercalated GaN superlattices、略:MiGs)が自発的に形成されることを観察しました。これは、二次元金属が半導体材料に挿入された初めての例であり、各Mg単原子層が六方晶GaNの複数の原子層の間に周期的に挿入されています。この独特な挿入メカニズムを「侵入型挿入」と名付け、その特徴は挿入面が母材の格子原子を置換せず、母材原子層の連続性と完全性を保持する点にあります。また、Mg挿入層が母材原子層に垂直な一軸圧縮ひずみを大幅に誘発します。その結果、Mg挿入GaN型超格子内のGaN層は、薄膜材料として記録された中で最も高いものの一つである10%以上の超高弾性ひずみ(20GPa以上の弾性応力に相当)を示します。このひずみはエネルギーバンド構造を変え、圧縮方向に沿った正孔輸送を大幅に向上させます。さらに、二次元Mg層はGaN極性の独特な周期的転移を誘発し、分極電場誘導の空間電荷を生成します。これらの特性は、半導体ドーピングとP型導電性向上に関する新しい洞察を提供するとともに、ナノ材料や金属-半導体超格子および弾性ひずみ工学にも新しい視点をもたらします。

本研究成果は、2024年6月5日付英国科学雑誌「Nature」のオンライン版に掲載されました。また、2024年7月4日の印刷版に掲載予定です。



【研究背景と内容】

窒化ガリウム(GaN)は、Ⅲ族窒化物の代表として、直接遷移型で広い禁制帯を持つ特性から、LED 照明や半導体レーザーに広く応用されています。また、電力制御デバイス(電気自動車や急速充電器の重要なコンポーネントを含む)分野において従来のシリコンベースの半導体より優れており、社会実装が進んでいます。GaN ベースの電子デバイスの性能向上は、省エネ社会の実現とカーボンニュートラルの目標達成において重要な意義を持ちます。

しかし、GaN の P 型ドーピング^{注2)}は長年にわたり困難な課題であり続けています。初めて GaN の P 型ドーピングが実現してから 35 年以上が経過しましたが、マグネシウム(Mg)は依然として唯一知られている GaN の P 型ドーピング不純物元素です。GaN 中の Mg 原子の拡散挙動やドーピング活性化のメカニズム、特に GaN 格子内での Mg の低い固溶限と容易な偏析特性については十分に理解されておらず、これが光電子および電力制御デバイスにおいて P 型窒化ガリウムが本来の優れた性能を発揮することを制約しています。

【研究成果】

本研究では、GaN 上に金属 Mg を堆積した後にアニーリングすることで、GaN 表面に非常に特異な単原子層 Mg が周期的に挿入されるインターカレーション現象^{注3)}を発見しました。走査透過電子顕微鏡技術を用いて、GaN と Mg の原子層が交互に配置された超格子構造を観察しました(図 1)。この二次元(2D)-Mg 挿入 GaN 型超格子(英語:Mg-

intercalated GaN superlattices、略称:MiGs)という新構造の発見は、半導体材料の新型ドーピングメカニズムや薄膜材料の新型ひずみメカニズム密接に関係しています。

また、GaN と Mg の格子定数^{注4)}を調べたところ(図 2)、GaN はイオン結合と共有結合の混合構造を持つ広禁帯半導体であり、Mg は金属結合を持つ金属材料であるにもかかわらず、両者は同じ六方最密充填構造を持ち、格子定数の差異は無視できるほど小さいことがわかりました。GaN と Mg の格子構造が「一致」しているという自然界の珍しい偶然により、この超格子の自発形成に必要なエネルギーが大幅に低減され、その自発的形成に重要な役割を果たしています。同様に、GaN と Mg の完璧な格子一致に基づいて、Mg が GaN 内で共析出相を形成しやすい傾向を説明することができ、Mg が GaN 格子内で低い固溶限と容易に偏析する特性の謎を解明しています。

さらに、2D-Mg 原子層は GaN の Ga 極性と N 極性の反転を実現できます。このような極性反転は、N 原子がはっきり見える iDPC-STEM^{注5)}顕微鏡写真によって確認されています(図 3)。図 3 の f のように、2D-Mg の間の一列の GaN は、上から下に向かって、N 極性から Ga 極性へと徐々に移行しています。このような極性の変化(自発分極および圧電分極を含む)は、空間電荷を誘発する可能性があり、その原理は組成変調 AlGaIn 中の空間電荷の生成に類似しています。したがって、2D-Mg 原子面の周期的な挿入により、空間負電荷が生成され、それに伴い正孔が生成される可能性があります。このような新しい「2D-Mg ドーピング」現象は、従来の置換型 0D-Mg ドーピングメカニズムとは異なります。

また、これまで材料界で発見された挿入メカニズムとは異なり、MiGs 構造では外来元素の単原子面が基体に挿入されますが、全層を貫通するもの(MAX 相^{注6)}を代表)ではなく、常に母材内に埋め込まれています。さらに、外来原子は常に母材原子の格子間位置にあり、置換位置(GP ゾーン^{注7)}を代表)にはありません。図 4 の a に示されているように、挿入面は母材の格子原子を置換せず、母材原子層の連続性は挿入面によって破壊されず、完全性が保持されています。キャリアがこれらの母材原子層の面内を移動する際の散乱確率は低くなります。この独特な挿入メカニズムを侵入型挿入と名付け、MiGs 構造の存在がこの挿入型挿入の実例であるとしています。

侵入型挿入の独自性は、母材原子層における高い弾性ひずみにもあります。図 4 の b-d に示されているように、同一の顕微写真において未挿入領域(参照領域)と挿入領域(ひずみ領域)の比較は、MiGs 構造が形成された GaN の超高ひずみを証明しています。GaN の面外弾性圧縮ひずみ^{注8)}は-10%を超えています。こうした高ひずみの観察は、材料界、特に 2D および 3D 材料において非常にまれです。これまでに 10%を超える弾性ひずみが観察されたのは、シリコンや銅の 1D ナノワイヤ材料のみです。また、GaN はシリコンや銅よりもはるかに高い弾性率(>200 GPa)を持つため、10%を超える弾性ひずみに対応する弾性応力値は 20 GPa を超え、実験的に観察された弾性応力の記録を更新しました。

半導体薄膜材料にとって、弾性変形はエネルギーバンド構造に変化をもたらします。本研究の密度汎関数理論^{注9)}の結果は、一軸圧縮ひずみが GaN の禁制帯幅を増加させることを示しています。この禁制帯幅の増加は、STEM-CL^{注10)}により確認されました。

GaN の価電子帯構造は、重い正孔帯(HO)、軽い正孔帯(LO)、およびスピン軌道分裂帯(SO)の三つのバンドで構成されています。GaN が c 軸に沿って圧縮ひずみが-10%に達すると、スピン軌道分裂帯は重い正孔帯と軽い正孔帯を超えて価電子帯の頂点に上昇し、価電子帯分裂エネルギー^{注11)}の反転が起こります。この価電子帯構造の反転は、正孔の有効質量を低下させます。なぜなら、スピン軌道分裂帯における正孔の c 軸方向の有効質量は、重い正孔の約 1/10 であるためです。したがって、十分な圧縮変形が加わると、GaN の圧縮方向における正孔の移動度は数倍に増加し、P 型 GaN のその方向における導電率も数倍に向上します。大阪大学の研究者らはテラヘルツ時間領域エリプソメトリー (THz-TDE)^{注12)}技術を使用して、この効果を確認しました。THz-TDE は面外導電率成分を測定する技術で、従来のホール効果ヴァン・デル・パウ法^{注13)}に比べて、面内導電率しか測定できないという限界を克服しています。MiGs 構造を持つ P 型 GaN サンプルでは、THz-TDE で測定した導電率が 6 倍に向上しました。この向上は、MiGs 構造と通常の P 型 GaN の平均的な結果を含んでいるため、MiGs 単独の導電率はさらに高いと推測されます。一方、MiGs 構造を含む P 型 GaN の平均正孔有効質量は元の 1/3 に減少しており、MiGs 構造が正孔の有効質量を低下させることを定性的に証明しています(図 5)。

電子デバイスの応用例として(図6)、低ドーピングの N 型 GaN 表面に MiGs 構造を構築すると、ショットキー障壁^{注14)}の高さが上昇し、これは 2D-Mg による空間負電荷の誘発を如実に示しています。さらに、別の応用例として、GaN 表面の MiGs 構造は、P 型 GaN のオーミック接触^{注15)}を実現するのに役立ちます。オーミック接触の実現は半導体デバイスの基本要件ですが、P 型 GaN の良好なオーミック接触の実現は、長らく関連する半導体産業のボトルネックでした。図 6 に示されているように、低温および短時間のアニーリング条件では MiGs 構造が形成されておらず、このサンプルは電流-電圧特性テストでオーミック接触を示しませんでした。しかし、550~600 度(具体的な温度は初期の P 型 GaN の Mg ドーピング濃度による)で 10 分間アニーリングした場合、サンプルには MiGs の初期形成の特徴が見られ、その電流-電圧特性曲線は明らかなオーミック接触特性を示し、優れた線形性を持っていました(図 6 の青い線)。これは、MiGs 構造の形成が P 型 GaN の垂直方向の導電率を向上させたためです(有効質量とドーピング濃度の 2 つのパラメータに反映されています)。

【今後の展望】

Mg 挿入 GaN 型超格子構造と 2D-Mg ドーピングメカニズムの発見は、GaN 半導体と金属 Mg の「奇妙な相互作用」を再び描き出しました。この研究は、金属-半導体超格子のバンド構造や伝導特性の新しいプラットフォームを提供し、半導体のドーピングメカニズム

や材料科学の基礎研究に新しいテーマをもたらします。また、簡単で低コストな合成方法により、GaN ベースの電子デバイスの性能が大幅に向上し、産業的価値が期待されます。最後に、自然界で自発的に形成された MiGs 構造の初期観測から、均一に分布する MiGs 構造の精密な人工合成へと研究を進めることが今後の課題となります。

【参考図】

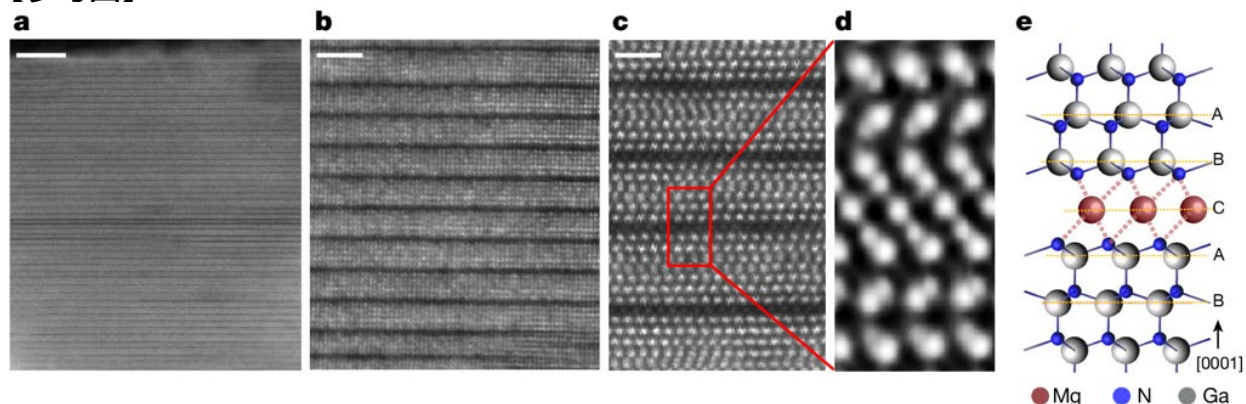


図 1. 2D-Mg 挿入 GaN 型超格子(MiGs)の構造写真と原子示意図。a-c: 段階的に拡大された断面 HAADF-STEM^{注16)}画像が 2D-Mg 挿入 GaN 型超格子の典型的な構造を示している。暗い線は単原子の 2D-Mg シートを示し、c 軸([0001]方向)に垂直である。スケールバー:10nm(a)、2nm(b)、1nm(c)。d: iDPC-STEM 画像(c の赤枠内の領域の拡大図)で、超格子の典型的な繰り返し単位構造が示されており、構成する Ga、N、Mg 原子が明確に見える。e: d の超格子構造の模式図で、構成原子の位置を詳細に示している。

Table 1 | Comparison of the physical properties of GaN and Mg

Material	Lattice	Bonding type	Lattice constants		Modulus of elasticity (GPa)	Electrical conductivity
			c (Å)	a (Å)		
GaN	Hexagonal close packed	Mixed ionic and covalent	5.185	3.189	295	Semiconductor
Mg	Hexagonal close packed	Metallic	5.200	3.202	44	Metal

Data from refs. 39,40.

図 2. GaN と Mg の関連性質の比較

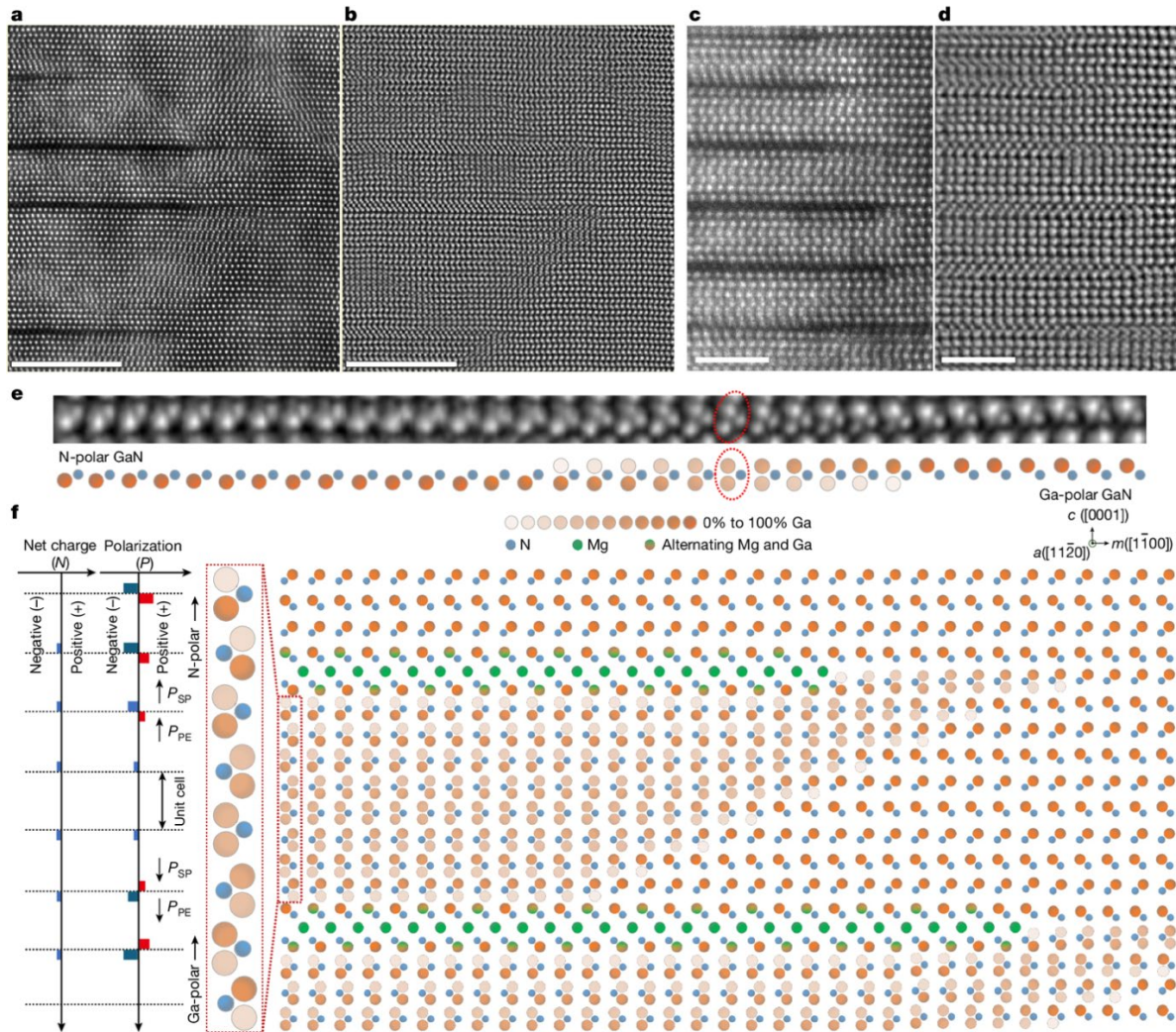


図 3. 2D-Mg ドーピングのメカニズム示意図。a, b: 同じ領域の HAADF-STEM (a) および iDPC-STEM (b) 画像で、 $[11-20]$ ゾーン軸(a 軸)に沿った垂直に整列した 2D-Mg シートの端を示している。c, d: 同じ領域の $[11-20]$ ゾーン軸(a 軸)に沿った拡大 HAADF-STEM (c) および iDPC-STEM (d) 画像。スケールバー、10nm (a-d)。e: 上部、GaN の単層を原子レベルで解像する iDPC-STEM 画像で、数原子にわたる極性の徐々の遷移を示している。N 原子は元の位置に留まりますが、Ga 原子は N 原子に対して下部位置(N 極性)から上部位置(Ga 極性)へと遷移する。赤い楕円は、極性遷移領域内の GaN の線(a 軸に沿い、ページに垂直)を強調している。下部、iDPC-STEM 画像に示された遷移を説明する模式図。f: 2D-Mg 層のペアの端の領域の模式図で、N 極性から Ga 極性への GaN の極性遷移が Mg シートに垂直および平行に発生することを強調している。特定のサイトでの Ga 占有率の勾配は、さまざまなオレンジ色の濃淡(0%から 100%)で表され、Ga の平均占有率を示している。多色の記号は、 a 軸に沿った Mg と Ga の交互占有を表している。左側、極性遷移から生じる正味電荷が示されており、 c 軸に沿った分極場 P (自発分極 P_{SP} および圧電分極 P_{PE})の変化を含む。これにより、分極場 P の勾配から生じる不均衡な分極誘導電荷 N が生じる。 $N = 1/q|\nabla \cdot P|$ であり、 q は素電荷である。

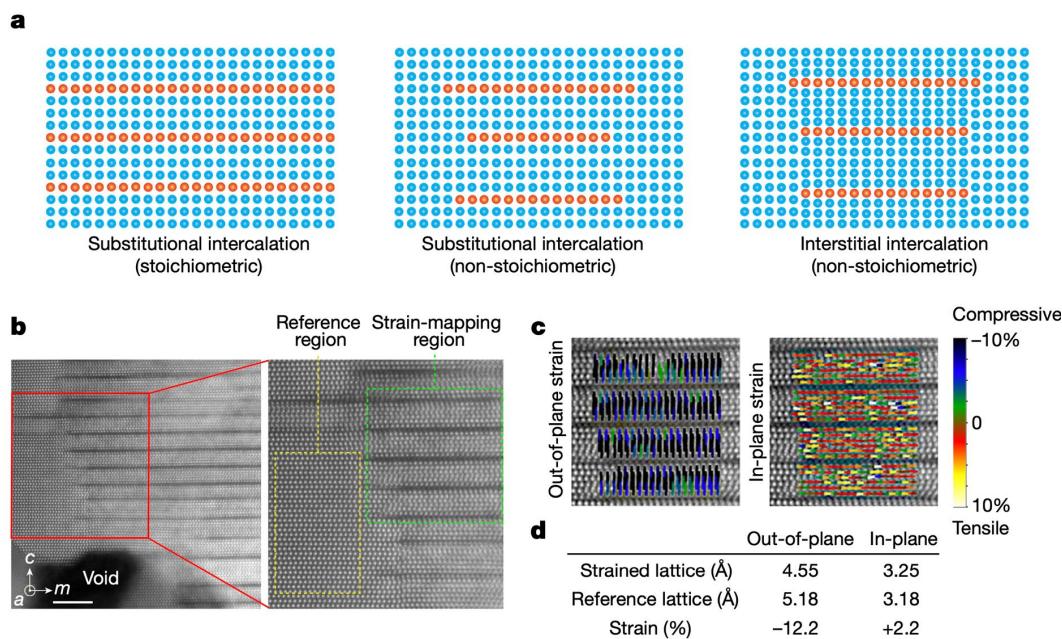


図 4. 侵入型挿入の特徴。a: 2 つの置換型挿入モード (MAX 相と GP ゾーンを代表) と新しく発見された侵入型挿入モードの比較示意図 (MAX 相 (左)、GP ゾーン (中央)、および MiGs 構造 (右)) を表している。b: ドリフト補正された原子分解能の HAADF-STEM 画像で、MiGs 構造の典型的な領域と空隙 (左) を示している。スケールバー、5nm。拡大図 (右) では、ひずみマッピング領域と参照領域がそれぞれ緑と黄色の破線のボックスで区切られている。c: 面外 (ϵ_c , 左) および面内 (ϵ_a , 右) のひずみ分布は、ひずみマッピング領域での原子ごとの距離測定を示している。d: c における平均格子定数およびひずみ値のまとめ。

Sample number	Hall-effect hole concentration ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	ρ (in-plane, van der Pauw) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_{DC} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ_{DC} (S/m)	$\tau_{\text{THz-TDE}}$ (ps)	$\gamma/2\pi$ (THz)
1 (without MiGs)	1.63 ± 0.10	1.57 ± 0.08	1.66 ± 0.22	61.2 ± 8.1	0.131 ± 0.022	1.22 ± 0.21
2 (with MiGs)	3.03 ± 0.13	1.35 ± 0.06	0.26 ± 0.01	379 ± 15	0.134 ± 0.007	1.18 ± 0.06
3 (without MiGs)	4.32 ± 0.60	1.30 ± 0.09	1.13 ± 0.05	88.7 ± 4.1	0.048 ± 0.005	3.31 ± 0.33

図 5. テラヘルツ時間領域エリプソメトリ (THz-TDE) 実験の結果。THz-TDE で測定された導電率 (面内および面外成分を含む) とホール効果 Van der Pauw 法で測定された導電率 (面内成分のみ) の比較。

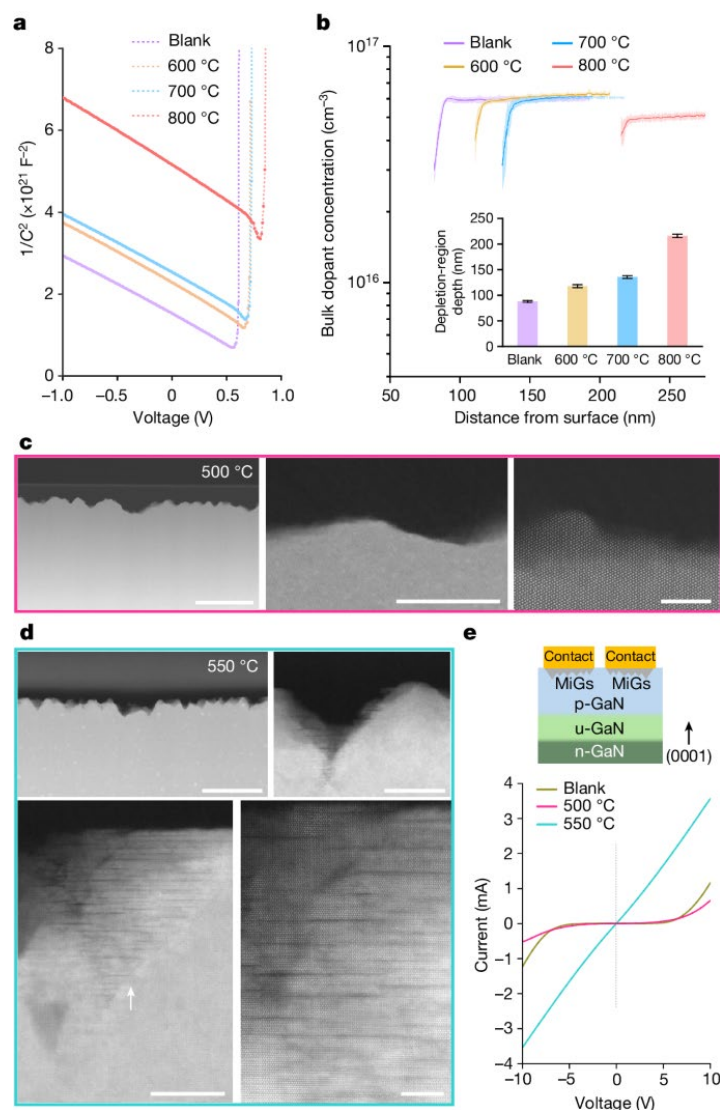


図 6. MiGs 構造が GaN のショットキー障壁とオーミック接触に与える影響。a: N 型(0001)GaN エピ層が積まれた N 型 GaN 基板上で、Mg と共にアニールした容量-電圧特性 ($1/C^2$ - V 曲線)が、対照試料と比較されている。周波数:100 kHz、交流レベル:20 mV。b: 表面からの深さに対するバルクドープ濃度が $1/C^2$ - V 曲線から抽出されている(誤差範囲、標準偏差、 $n = 5$)。挿入図: N 型(0001) GaN における、異なる温度で Mg と共にアニールした場合の異なる空乏層深度がブランクサンプルと比較されている(誤差棒、標準偏差、 $n = 5$)。c: 段階的に拡大された STEM 画像が、500°C で 10 分間 Mg と共にアニールされた初期の P 型 GaN エピ層が粗い表面を示すが、Mg 挿入の兆候はないことを示している。スケールバー:200 nm(左)、20 nm(中央)、5 nm(右)。d: 段階的に拡大された STEM 画像が、U-GaN(意図的にドープされていない GaN)/N 型 GaN 基板上の P 型 GaN エピ層が 550°C で 10 分間 Mg と共にアニールされ、粗い表面を示し、初期段階の MiGs 構造の形成を特徴とする Mg 挿入の矢印を示している。スケールバー:200 nm(左上)、20 nm(右上)、20 nm(左下)、5 nm(右下)。e: 500°C(10 分間)および 550°C(10 分間)で選択領域パターン化された金属 Mg 薄膜と共にアニールされた P 型 GaN サンプルの電流-電圧(I - V 曲線)特性が、対照試料と比較されている。

【用語説明】

注1)超格子(英: superlattice):

複数の種類の結晶格子を重ね合わせることで、その周期構造が基本単位格子よりも長くなった結晶格子のこと。

注2)P型ドーピング:

半導体材料に不純物(ドーパント)を導入することで、正孔という正の電荷キャリアを増やすプロセス。半導体にはP型とN型の2種類の基本的な電気伝導性があり、P型は「ポジティブ」を意味する。P型半導体は正孔を主要なキャリアとして電気を伝導し、N型半導体は主に自由電子を介して電気を伝導する。

注3)インターカレーション(英: intercalation)現象:

分子または分子集団の空隙に他の元素が挿入される反応のこと。この反応を起こした物質は層間化合物または成層化合物、挿入された物質はインターカレーターやインターカレントと呼ばれることがある。

注4)格子定数(英: lattice constant):

結晶軸の長さや軸間角度のこと。これは、単位格子の各稜間の角度 α , β , γ と、各軸の長さ a , b , c を表す6個の定数。その性質上、格子の形状によっては一部の値のみで表すことができる。

注5)iDPC-STEM:

integrated differential phase contrast scanning transmission electron microscopy(統合差分位相コントラスト走査透過電子顕微鏡)の略。材料内の軽元素や電場を視覚化するための高度なイメージング技術。

注6)MAX相(M:遷移金属、A:pブロック元素、X:窒素(N)または炭素(C)):

セラミックスと金属の両方の性質を持ち、新しい機能材料として関心を集めている物質群のことである。

注7)GPゾーン:

面状に析出した溶質原子のプレートのことで、A. Guinier(仏)と G. D. Preston(英)が独立に、X線ラウエ斑点上から延びるストリークの解析から発見した面上に析出した溶質原子のプレートのことで、発見者の名前をとり Guinier-Preston(GP) Zone と呼ばれている。

注8)弾性圧縮ひずみ:

物体に圧縮応力を加えて生じる変形のうち、その応力を取り除くと完全に元の形に戻る変形を指す。

注9)密度汎関数理論(英: density functional theory、略称: DFT):

電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論である。

注10)STEM-CL:

カソードルミネッセンス(英: cathodoluminescence:CL)法は、固体試料に電子線を照射し、生成された電子-正孔対が再結合する際に放出される光の波長を検出して、試料中の格子欠陥、応力、元素組成、微細構造等についての情報を得る分析手法である。走査透過型電子顕微鏡(STEM)に CL 分光装置を組み込むことで空間分解能の向上を実現できる。

注11)価電子帯分裂エネルギー:

重い正孔帯とスピン軌道分裂帯のエネルギー差を「スピン軌道分裂エネルギー」と表現する。これにより、結晶の歪みによる価電子帯の分裂が明確になる。

注12)テラヘルツ時間領域エリプソメトリー(THz-TDE):

テラヘルツ時間領域分光(略称: THz-TDS)を基盤とした、透過しない材料を対象とした分光手法。THz-TDS はテラヘルツ波を用いて物性を調べる技術で、テラヘルツ波は紫外線やX線と違い、エネルギーが低いため観測対象を壊さない。THz-TDSは半導体やその他の物質の遠赤外領域における誘電率や電気特性を測定するのに幅広く使われている。テラヘルツ時間領域エリプソメトリーは、反射光の偏光変化から物質情報を抽出する手法であり、THz-TDS に比べてリファレンスフリーでの計測が可能などの利点を持つ。

注13)ホール効果ヴァン・デル・パウ法(英: Hall-effect Van der Pauw method):

半導体材料や薄膜の電気的特性、特にホール効果を測定するための実験技術。この方法は、標準的なホール効果測定に基づいており、材料のキャリア濃度やキャリア移動度、抵抗率を評価するために広く用いられている。

注14)ショットキー障壁(英: Schottky barrier):

金属と半導体が接触する際に形成される電位障壁のことを指す。これは、金属と半導体の間の仕事関数の違いによって生じる現象。ショットキー障壁は、ショットキーダイオードなどの電子デバイスで重要な役割を果たす。

注15)オーミック接触(英: Ohmic contact):

金属と半導体の接触において、電流が障壁なく自由に流れる接合のことを指す。この接触は、電流が一方向に制限されるショットキー障壁とは異なり、双方向に対称的に流れることが特徴。

注16)HAADF-STEM:

High-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy(高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡)の略。これは、原子番号によるコントラスト(Zコントラスト)を利用して、高角度で散乱された電子を検出することで、ナノスケールの構造や化学組成を観察する技術。高分解能と厚みの影響が少ない特徴を持ち、材料科学や半導体研究などで広く応用される。

Press Release

本研究は、科学技術振興機構(JST)先端国際共同研究推進事業(ASPIRE) < JPMJAP2311 > 「金属マグネシウム層と GaN 層の超格子構造(MiGs)の物性とデバイス応用およびウルトラワイドバンドギャップ半導体材料(AlN, Ga₂O₃ 等)への超高濃度ドーピング(代表者:天野 浩)」、国際科学技術協力基盤整備事業(AdCORP) < JPMJKB2303 > 「金属マグネシウム層と GaN 層の超格子(MiGs)の物性とデバイス応用(代表者:天野 浩)」、文部科学省(MEXT)革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業(パワーデバイス領域) < JPJ009777 > (代表者:天野 浩)、経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業 < JPJ005698 > (代表者:中嶋 誠)、日本学術振興会(JSPS)科学研究費補助金基盤研究(A)「シングルショット計測が切り開くテラヘルツ分光の新展開(代表者:中嶋 誠)」などの支援を受けて行われました。

【論文情報】

雑誌名:Nature

論文タイトル:Observation of 2D-magnesium-intercalated gallium nitride superlattices.(二次元マグネシウム挿入窒化ガリウム型超格子の観測)

著者:王 嘉(名古屋大学 YLC 特任助教)、蔡 文韜(名古屋大学 研究員)、卢 卫芳(研究当時 名城大学 研究員)、陸 順(名古屋大学大学院生)、狩野 絵美(名古屋大学 助教)、アグルト, ヴァーダッド C.(大阪大学 特任助教)、サルカル, ビプラブ(研究当時 名古屋大学 JSPS 外国人特別研究員)、渡邊 浩崇(名古屋大学 研究員)、五十嵐 信行(名古屋大学 教授)、岩本 敏志(大阪大学 招へい教授)、中嶋 誠(大阪大学 准教授)、本田 善央(名古屋大学 教授)、天野 浩(名古屋大学 教授)

掲載日(オンライン版): 2024 年 6 月 5 日

掲載日(印刷版):2024 年 7 月 4 日 掲載号:Volume 631 Issue 8019

DOI: 10.1038/s41586-024-07513-x

URL: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07513-x>