

**AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション  
深紫外線発光素子に関する研究**

永田 賢吾

**2022**

工学博士論文

名古屋大学工学研究科電子工学専攻

# 目次

第1章 序論.....	5
1-1 本研究の背景 .....	5
1-2 紫外線の性質と応用例.....	7
1-3 紫外線殺菌 – ウィルスの不活化.....	10
1-4 紫外線光源 .....	12
1-4-1 ランプ光源 .....	12
1-4-2 深紫外線 LED .....	14
1-5 III族窒化物半導体発光素子.....	16
1-5-1 LED の歴史 .....	16
1-5-2 GaN の歴史.....	17
1-5-3 LED の発光効率 .....	19
1-6 AlGaIn 系深紫外線 LED の現状と問題 .....	22
1-7 深紫外線 LED の代表的なデバイス構造.....	24
1-8 窒化物半導体を用いたトンネルジャンクション LED の現状 .....	29
1-8-1 GaN 系トンネルジャンクション LED の現状 .....	29
1-8-2 AlGaIn 系トンネルジャンクション LED の現状 .....	31
1-9 III族窒化物半導体の成長手法, 及び成長技術 .....	37
1-9-1 p 型 GaN, 及び p 型 AlGaIn の成長技術 .....	37
1-9-2 n 型 AlGaIn の成長技術.....	41
1-10 本研究の目的及び構成.....	43
参考文献.....	46
第2章 高 Al 組成 n 型 AlGaIn の電気特性 .....	53
2-1 緒言 .....	53
2-2 高 Al 組成 n 型 AlGaIn の試料構造と評価方法 .....	54
2-2-1 n 型 AlGaIn の電気特性, 及び光学特性に関する評価試料.....	54
2-2-2 n 型 AlGaIn の電気特性, 及び光学特性の評価方法.....	55
2-3 n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の伝導特性 .....	56
2-3-1 n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ に関する電気特性評価.....	56
2-3-2 n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ に関する光学特性評価.....	63
2-3-3 III族空孔と Si の複合欠陥と n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の電気特性の相関関係 .....	70
2-4 n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の縮退伝導 .....	72
2-4-1 活性化エネルギーと縮退リミット .....	72

2-4-2	n 型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の縮退伝導.....	81
2-4-3	III族空孔と Si の複合欠陥が電気特性に与える影響.....	82
2-5	結言.....	84
	参考文献.....	86
第3章	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション LED の作製.....	89
3-1	緒言.....	89
3-2	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション LED のデバイス構造.....	89
3-3	順方向電圧－電流密度特性及び光出力－電流密度特性.....	93
3-4	AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作メカニズム.....	97
3-5	結言.....	101
	参考文献.....	102
第4章	AlGaIn p-n 接合層の電位分布解析.....	103
4-1	緒言.....	103
4-2	電子線ホログラフィーの原理.....	103
4-3	電子線ホログラフィーの観察方法及び解析方法.....	107
4-4	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション層の位相分布.....	110
4-5	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション層の電位分布と電荷密度分布.....	113
4-6	結言.....	116
	参考文献.....	117
第5章	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション構造の最適化.....	118
5-1	緒言.....	118
5-2	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション LED の動作電圧と不純物ドーピング濃度の関係.....	118
5-3	AlGaIn トンネルジャンクション構造と電気特性及び発光特性の関係.....	122
5-4	結言.....	135
	参考文献.....	137
第6章	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクションでのキャリア輸送.....	139
6-1	緒言.....	139
6-2	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクションでの伝導帯から価電子帯へ直接流れるトンネル電流.....	140
6-2-1	p-n 接合におけるトンネル電流.....	140
6-2-2	AlGaIn ホモ接合 TJ でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流の算出.....	141
6-3	AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション部でのキャリア輸送モデル.....	146
6-4	結言.....	152
	参考文献.....	154

第7章	総括.....	155
7-1	本研究のまとめ.....	155
7-2	今後の課題と展望.....	157
謝辞		159
研究業績		161
	本研究に関する発表.....	161
	本研究に関する学術論文.....	161
	研究に関わる学会発表.....	162
	その他の発表.....	164
	その他の学術論文.....	164
	その他の学会発表.....	167
	受賞.....	173

## 第1章 序論

---

### 1-1 本研究の背景

2022年現在、我々は、地球環境問題、エネルギー問題、新型コロナウイルス(severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2))による感染症(COVID-19)<sup>1)</sup>など様々な問題に直面している。このような背景の中で、国連総会にて持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals: SDGs)が掲げられ、2030年までに環境課題に対して、明確なガイドラインやターゲットが設けられた。また、2050年までに、脱炭素化(カーボンニュートラル)に向けて、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにすることが目標に掲げられた。2022年現在では、120以上の国と地域でこれらの目標達成のために、様々な取り組みが行われている。エネルギー消費を低減させるアプローチの1つとして注目されているのが、パワー半導体である。このパワー半導体は、ダイヤモンドといった半導体、炭化ケイ素(Silicon carbide: SiC)、窒化ガリウム(Gallium nitride: GaN)、酸化ガリウムといった化合物半導体のことを指す。これらの化合物半導体は、高電圧大電流動作領域において従来のSiのパワー半導体を凌駕する材料物性を有しており、高い電力変換効率が実現できる。例えば、GaNのパワーデバイス、SiのIGBTの電力変換損失の約90%を低減可能と予測されている。

このGaNや、窒化アルミニウム(Aluminum nitride: AlN)のようなIII族窒化物半導体は、パワーデバイス半導体だけに留まらず、様々なデバイスに応用が期待されている。そのうちの1つが窒化アルミニウムガリウム(Aluminum gallium nitride: AlGaN)を用いた深紫外線発光ダイオード(Light emitting diode: LED)である。深紫外線LEDは、COVID-19の根源であるSARS-CoV-2をはじめとするウィルスの不活化に有効であり<sup>2,3)</sup>、様々な菌に

対しても有効性が示されている<sup>4,5)</sup>。更には、深紫外線 LED は、SARS-CoV-2 と同様に、歴史的に問題となった新興感染症である、エボラ出血熱やマーズコロナウイルス (Middle East respiratory syndrome coronavirus: MERS-CoV) にも不活化する効果が得られ、今後新たに発現する感染症に対しても有効に働くことが期待されている。

深紫外線 LED のその他の用途は、一般家庭向けの浄水器や大型浄水場向けの殺菌光源としても注目されている。特に、インフラ設備が十分に整っていない (家庭用浄水器が主流の) 地域に、深紫外線 LED を用いた殺菌システムは有効とされている。日本では、塩素を用いた浄水が主流であるが、クリプトスポリジウムなどの対塩素性病原性物が存在し、塩素による浄水だけでは不十分であることが指摘されている<sup>6)</sup>。大型浄水場には、濾過設備が設置され、対塩素性病原性物への対策が設けられている。しかし、小規模な水道施設には対塩素性病原性が多く残存し、クリプトスポリジウム症の集団感染が発生している<sup>7,8)</sup>。クリプトスポリジウムなどの対塩素性病原性物に対して深紫外線を照射することで病原性物を不活化させることができるため、深紫外線 LED は、インフラ設備が整っていない地域、災害時の給水設備などへの適応が期待されている。しかし、深紫外線 LED の高効率化と長寿命の両立が確立されておらず、効率的なウイルスの不活化、低消費電力のためには、第一に、深紫外線 LED の発光効率向上が必要である。深紫外線 LED の発光効率は、可視光域の青色 LED と比べると非常に低く、光出力は、350mA 印加時に 50 mW 程度に留まっている。その要因の一つが光取り出し効率が低いためである。本研究では、深紫外線 LED の光出力を向上させるため、光取り出し効率の高いデバイス構造である、トンネルジャンクション(tunnel junction: TJ)構造を用いた深紫外線 LED に着目視し、発光効率向上を目指す。

## 1-2 紫外線の性質と応用例

紫外線は、光の波長帯に性質が異なり、それらの性質を応用したアプリケーションが波長帯毎に様々ある。本節では、紫外線の性質、及びその性質を応用したアプリケーションの事例について述べる。

紫外線は、波長 390 nm 以下の光のことを指す。紫外線は、人間の視覚で認識できる最も短い波長が、400 nm 付近の紫光であることから、その波長以下と定められている。この紫外線は、表 1-1、及び図 1-1 に示すように、大きく分けて3つに分類される。波長 390 nm から 315 nm の光は UV-A、波長 315 nm から 280 nm の光は UV-B、波長 280 nm 未満の光は UV-C と分類される<sup>9)</sup>。表 1-1 に、紫外線の分類毎の特性についてまとめ、図 1-1 にそれらの紫外線を応用したアプリケーションについて記載した。UV-A の光は、酸化チタンを用いた光触媒効果<sup>10)</sup>を用いて、煙草やアンモニアなどの匂いの基の分子や、有害な化学物質の分子の分解に应用されている。加えて、UV-A の光は、歯科技工等の樹脂、産業用のフォトレジストの光硬化にも应用されている<sup>11)</sup>。UV-B の光は、波長 308 nm-311 nm の光が乾癬やアトピー性皮膚炎等の皮膚疾患の治療に有効であることが示され<sup>12,13)</sup>、近年では、この UV-B の光を、皮膚疾患の治療のために、紫外線照射と外用薬との併用した治療に用いられている。その他にも、UV-B の光は、皮膚に照射することで、皮膚の中のコレステロール (7-dehydrocholesterol) からビタミン D を生成することができる<sup>14)</sup>。ビタミン D は、腸管からのカルシウム(Ca)吸収の促進、血液中の Ca 濃度上昇、骨の生育に寄与する。ビタミン D の接種が不足すると、骨粗しょう症のリスクが高まる<sup>15)</sup>こと知られており、このビタミン D の生成技術が進めば、日照時間の短い場所や、日中外出が難しい人々が食事からビタミン D を接種できるようになる。一方で、UV-B の光は、日焼け<sup>16)</sup>、皮膚癌<sup>17)</sup>などの身体への悪影響が及ぶため、取り扱いに注意が必要な光である。最後に、UV-C の光は、殺菌(ウイルスの

不活化)<sup>18)</sup>、分子結合の励起・分解、光無線通信<sup>19,20)</sup>などの応用が期待されている。しかし、現状の UV-C の光を応用したアプリケーションは、表 1-2 に示すように、低出力用途向け(~50 mW)に留まり、応用用途が限られている。UV-C 帯の深紫外線 LED の市場は、水の殺菌などの高出力用途(200 mW 以上)が大部分を占めており、UV-C 帯の深紫外線 LED は、水銀ランプを超える高出力化が望まれている。

表 1-1 分類毎の紫外線の性質

	性質	備考
UV-A (波長: 390-315 nm)	有機色素分解 光触媒反応	酸化チタン等の触媒材料と組み合わせ
UV-B (波長: 315-280 nm)	ビタミン D の生成 メラノソームの形成	波長 311 nm の光が有効。
UV-C (波長: 280 nm 以下)	殺菌 (ウイルスの不活化) 光無線通信 分子結合の励起・分解	DNA の破壊。 大気中にほとんど存在しない 光であるため、太陽光中において低ノイズ。

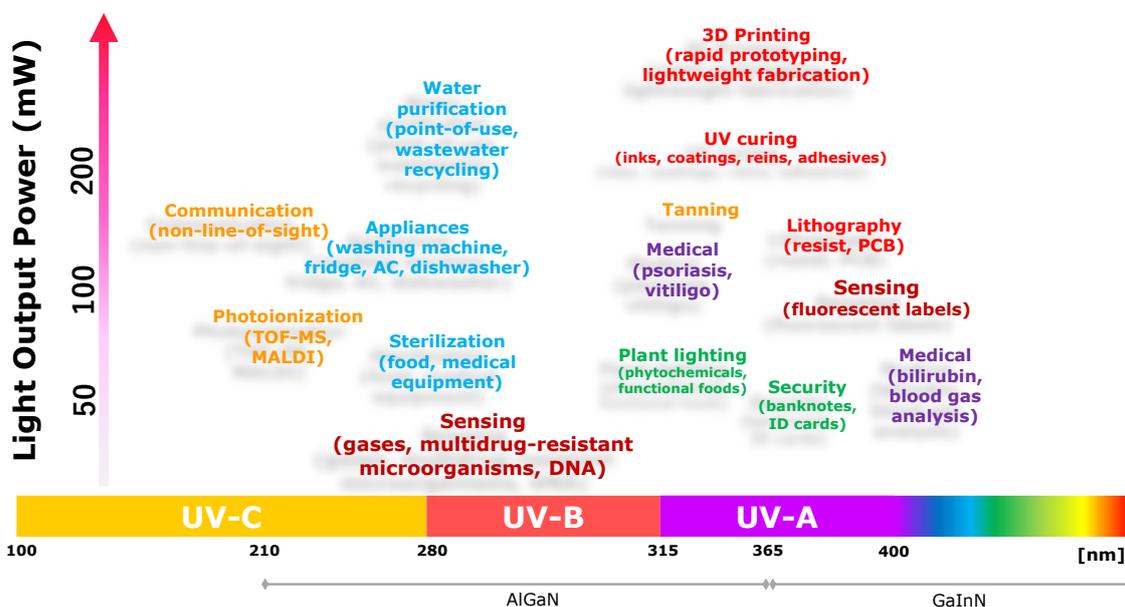
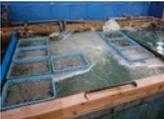


図 1-1 光の波長と紫外線の分類，及び紫外線光源の応用例<sup>21)</sup>。

参考: Kneissl M and Rass J, 2016 III-Nitride Ultraviolet Emitters—Technology and Applications (Berlin: Springer)

表 1-2 UV-C 領域の深紫外線 LED の市場と用途。

LED光出力 [mW]	PKG市場 [億円]	主な用途	備考	応用用途
500 (2030年頃)	> 500	【水殺菌】・・・大規模 ・工場の浄水装置 ・超純水装置	水銀ランプ代替目安 250~300mW (電力効率 11~13%) 長寿命 (最低10,000時間) メンテナンスフリー ランニングコスト低減	 家庭用浄水器 
250 (2023年頃)	> 200	【水殺菌】・・・小規模 ・産業用浄水装置 ・家庭用浄水装置 ・純水装置	← 複数PKG搭載	養殖・畜養浄水  業務用浄水器
70	< 30	空気殺菌 【流水殺菌】・・・少量水 ・カップ自販機 ・トイレシャワー水 【特殊】 ・歯科用ドリル水殺菌 ・タンクぬめり取り		歯科用ドリル水  カフ自販機  加湿器 

出典: 令和3年度革新的な省CO<sub>2</sub>型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業の背景より。

### 1-3 紫外線殺菌 – ウィルスの不活化

UV-C の光の応用例の中でも普及が望まれているのが、SDGs “GOAL 6: CLEAN WATER AND SANITATION” の分類の課題にも掲げられている、水の殺菌である。国際連合児童基金(UNICEF)によれば、世界中で、毎年、何百万人もの人々が安全でない水、不衛生な環境、これらに関連した病気で命を落としている。特に、その病気は、5歳未満の幼児の主要な死因の一つになっている<sup>22)</sup>。2022年現在においても、世界中で22億人の人々が、安全に管理された飲料水を飲むことができず、世界中の半数以上の、42億人の人々が安全に管理された衛生環境を利用できていない。水の殺菌は、水の中で繁殖する、ウィルス、微生物を不活化させ、死滅させることをいう。深紫外線の光がウィルス、微生物の内部のデオキシリボ核酸(deoxyribonucleic acid: DNA)や、リボ核酸(ribonucleic acid: RNA)などのゲノムベースに損傷を与えることで、ゲノムの複製が妨げられ、ウィルスは死滅する。この過程を不活化という。多くのゲノム細胞の分光感度は、波長 265 nm 付近で感度のピークをもつ<sup>23)</sup>。ウィルス、微生物の様々な種類に毎に分光感度は異なるが、280 nm 以下の UV-C の光が不活化に有効であることが多くの研究機関によって報告されている<sup>5,24,25)</sup>。深紫外線 LED を用いた SARS-CoV-2 の不活化効果の一例を、図 1-2 に示す。深紫外線 LED を用いたウィルスの不活化は、紫外線光をウィルスに 1 秒間、5.7 mJ/cm<sup>2</sup>、及び 9.4 mJ/cm<sup>2</sup> 照射することで、不活化率 99.9 % (3 Log)、及び 99.999 % (5 Log) と報告されている。照射された深紫外線光 5.7 mJ/cm<sup>2</sup>、及び 9.4 mJ/cm<sup>2</sup> は、それぞれ深紫外線 LED の光出力の 120 mW、及び 200 mW 程度に相当する。しかし、現状、市販されている深紫外線 LED の 350 mA 時の光出力は、50 mW 程度である。つまり、SARS-CoV-2 の不活化を効率的にするためには、深紫外線 LED の光出力を向上させる必要がある。

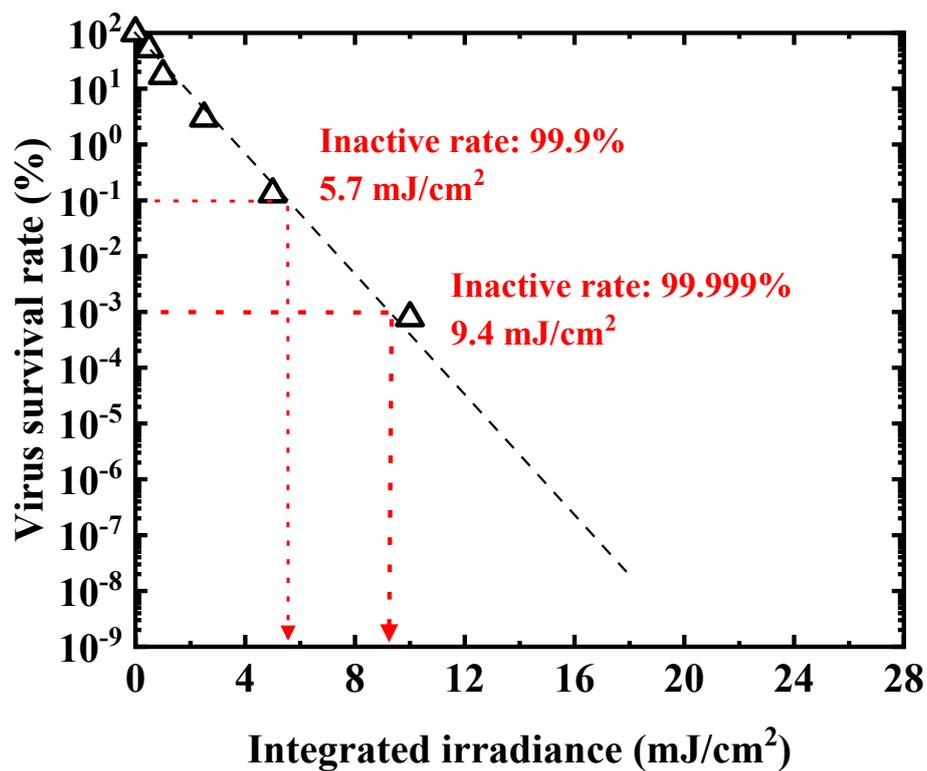


図 1-2 SARS-CoV-2 の生存率に対する深紫外線放射照度依存性. 発光波長 275 nm 深紫外線 LED を用いて, ウィルスの不活化を検証されている.

引用 : Y. Saito *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 080501 (2021).

## 1-4 紫外線光源

### 1-4-1 ランプ光源

前節までに、紫外線の性質と、紫外線の波長域ごとに特徴のある応用例、紫外線殺菌について述べた。本節では、その紫外線光源として広く使用されている水銀ランプの特徴について述べる。

水銀ランプは、紫外線領域から可視領域まで幅広い範囲で、複数の輝線を有する。主な輝線の波長は、図 1-3 に示すように、253 nm, 280 nm, 296 nm, 302 nm, 313 nm, 334 nm, 365 nm, 405 nm, 436 nm, 546 nm, 及び、578 nm である<sup>26)</sup>。これらの波長は、1-2 節で述べたような用途に応じて、フィルタを用いて特定の波長を取り出し、利用されている。例えば、超高压水銀 (high pressure mercury (Hg)) ランプから照射される発光波長 436 nm (G 線) 及び、発光波長 365 nm (I 線) は、半導体製造プロセスのフォトリソグラフィ、及び検査プロセスに広く利用されている。発光波長 254 nm の輝線は、低圧水銀 (low pressure mercury) ランプから照射され、主に、細菌用途に使われている。発光波長 172 nm の Xe エキシマランプは、水のより効果的な殺菌、有機物の分解、活性酸素の生成等に優れているため、半導体製造における表面洗浄などに用いられている。以上のような用途で、紫外線ランプ光源は、長きにわたり、様々な製造プロセスを支えている。しかし、紫外線ランプ光源は、ウォームアップ時間が長く、光源サイズも比較的大きいことが問題である。更に、低圧水銀ランプの電力変換効率は、おおよそ 25 % であり、75 % もの電力ロスが生じている。また、これらの紫外線ランプに含まれている水銀は、地球規模の水銀汚染が問題となった歴史的背景がある。日本の場合、1968 年にアセトアルデヒドの生産過程において排出された有機水銀が原因で、水俣病(中毒性中枢神経系疾患)が発生し、甚大な被害を及ぼした。これ以降、日本では今日まで、図 1-4 に

示すように、水銀の使用を減らす活動が続けられてきている。これまでの歴史から学び、地球環境の負荷低減のため、水銀の産出、使用、及び廃棄までの使用サイクルすべてにおいて規制する条約“水俣条約”が2013年10月10日に締結された<sup>27,28)</sup>。2022年現在では、137カ国が締約国となり、例外と定められている水銀使用製品以外は、製造、及び輸出入が禁止されている。

以上より、水銀ランプは、広波長域で様々な輝線を持ち、用途に応じて、特定の波長を取り出し、様々なアプリケーションに応用されてきた。しかし、水銀使用製品は、条約の例外に含まれているものの、環境負荷の背景から、代替可能な紫外線光源が必要とされている。

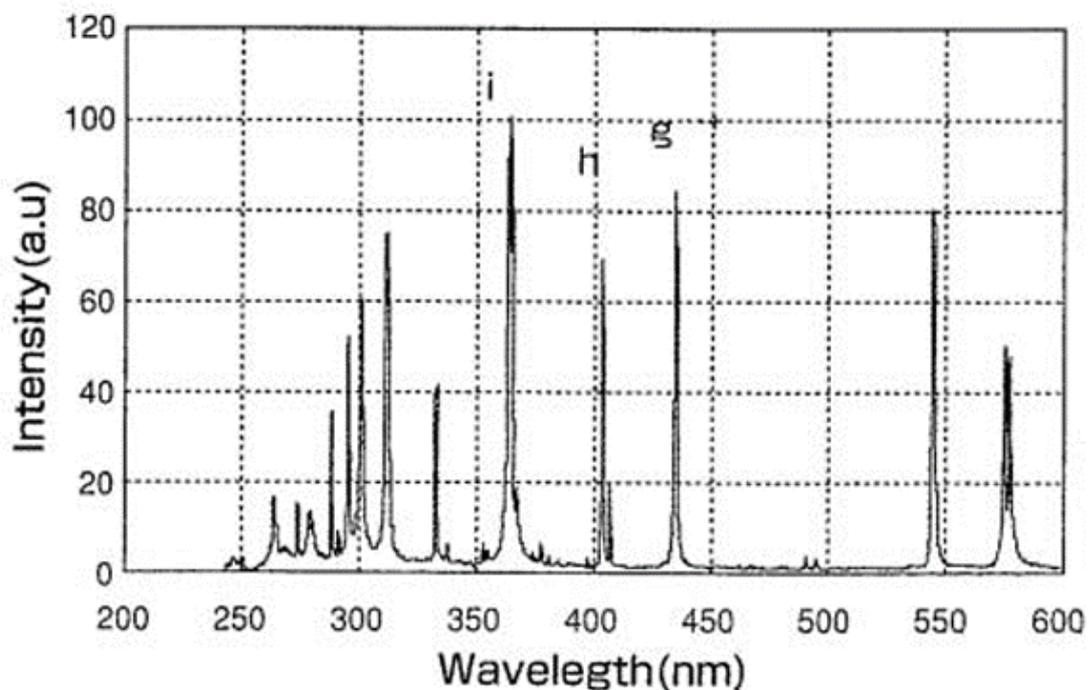


図 1-3 半導体リソグラフィ露光機で使用される紫外線ランプの発光スペクトル<sup>26)</sup>。

引用: Y. Morimoto *et al.*, Conference Record of the 2004 IEEE Industry Applications Conference, 2004. 39th IAS Annual Meeting.

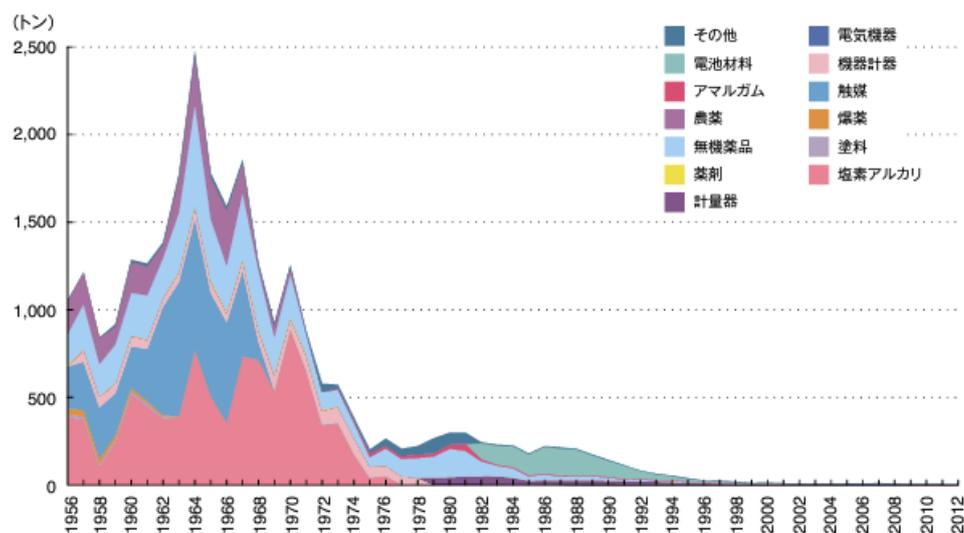


図 1-4 日本における水銀使用率の推移.

出典：資源統計年報・非鉄金属等需給動態統計より環境省作成<sup>27)</sup>

#### 1-4-2 深紫外線 LED

深紫外線 LED は、前節 1-3 までに述べた多くの問題を解決するため、水銀ランプに替わる光源として期待されている。本節では、深紫外線 LED の特徴、及び特性について述べる。

LED は、p 型半導体と、n 型半導体を接合した、PN 接合を用いる。p 型半導体には、正孔が、n 型半導体には、電子が多数存在し、LED に順方向電圧を印加すると、電子と正孔が移動し、電子と正孔が再結合する。その際、再結合前後のエネルギーバンドギャップの差に相当する光を放出する。LED の発光は、電力を光に変換する際、白熱電球や蛍光灯に比べて、ジュール熱による損失が少ないため、電力変換効率が高い。水銀ランプ光源と深紫外線 LED の特長の比較を図 1-5 に示す。深紫外線 LED の特徴は、水銀フリー、素子サイズが小さいため、アプリケーションへの応用において設計自由度が高い。

また、深紫外線 LED は、動作時のウォームアップ時間を設ける必要がなく、将来的に、水銀ランプよりも長寿命化が期待されている。

2022 年現在、深紫外線 LED は、水・空気の殺菌用途向けに、空気清浄機や浄水器に搭載され、発光波長 265–280 nm の UV-C LED が主に普及している。しかし、市販されている深紫外線 LED の光出力は、1-1 節で述べたように、350 mA 印加時、50 mW 程度と低い。殺菌効率を向上させるためには、深紫外線 LED の光出力は、1-3 節で述べたように、1 秒間の深紫外線照射で、殺菌効率 99.999% (5 Log) を満たすために、200 mW 以上必要である。しかし、光出力が 100 mW 以上、かつ、長寿命である深紫外線 LED は、2022 年現在、市場流通していない。水銀ランプから LED への代替を実現させ、環境負荷低減を実現させるためにも、深紫外線 LED の光出力向上、及び長寿命化が必要である。深紫外線 LED は、昨今、環境負荷問題や SARS-CoV-2 によって社会が一変したこと受け、高効率化・長寿命化が必要とされ、水銀ランプからの代替が期待されている。

Mercury lamps		UV LEDs
Use of mercury	Environmental loading	Mercury-free
6,000~12,000h	Lifetime	10,000h~
Warm up	Lighting speed	Instant
High	Power consumption	Low (future)
Big	Size	Small

図 1-5 水銀ランプと深紫外線 LED の特長比較.

## 1-5 III族窒化物半導体発光素子

### 1-5-1 LEDの歴史

本節では、LED研究の歴史について述べ、III族窒化物半導体発光素子の歴史につなげる。

世界で最初のLEDは、1907年、Roundによって報告されたSiCからの発光であり、電流－電圧特性は、整流特性を示した<sup>29)</sup>。この報告以降、SiCは、発光ダイオードとして多くの研究結果が報告されたが、間接遷移型のバンド構造を有するため、電力変換効率は、0.03%と極めて低く、実用化には至らなかった<sup>30)</sup>。一方、直接遷移型結晶のガリウム砒素(Gallium arsenide: GaAs)を用いた赤外線発光素子は、3つの機関から、LEDとレーザダイオード(laser diode: LD)が1962年にほぼ同時に報告された<sup>31,32,33)</sup>。1962年以降、多くの研究者によって、赤外線LED、やLDの特性は、大幅に改善した。

2022年現在では、リモコンの送受信機のみにとどまらず、車両用の距離センサ、ガスセンシング、分析センサなど民製に幅広く使われ、我々の生活において不可欠なものとなっている。また、可視光領域のLEDは、1962年、HolonyakとBevacquaによって、ガリウム砒素リン (Gallium Arsenide Phosphide: GaAsP) を用いた発光波長の710 nmの発光素子が報告された<sup>34)</sup>。GaAsPを用いたLEDの初めての民製品は、赤色発光し、1960年代初頭、General Electric社によって販売された。しかし、このLEDの価格は、1素子260ドルと高価であることが問題であった。民製品向けのGaAsPを用いたLEDの大量生産は、1968年にMonsato社が工場を建設し、安価なLEDが実現した。赤色LEDの生産量は、以降の3年の間、数カ月で、2倍になるほど飛躍的に増加し、世の中に普及していった。

現在、GaAs基板上で格子整合するAlGaInP(Aluminum Gallium Indium Phosphide)は、

DVD(Digital Versatile Disc)やレーザーポインタなどの赤, 橙, 黄色の可視光領域の光源材料として, 広く用いられて<sup>35,36,37)</sup>, 我々の生活に必要な不可欠なものとなっている。

### 1-5-2 GaN の歴史

本節では, 本研究で扱う, III族窒化物半導体の特徴と, その研究の歴史について述べる。

III族窒化物半導体は, 窒化ボロン (Boron nitride: BN), AlN, GaN, 窒化インジウム (Indium nitride: InN)などのようなIII族元素である B, Al, Ga, In などとV族元素である N との化合物半導体である。hexagonal BN(h-BN), AlN, GaN, InN のバンドギャップエネルギーは, それぞれ 3.6–7.1 eV<sup>38,39,40)</sup>, 6.2 eV<sup>41)</sup>, 3.4 eV<sup>42)</sup>, 及び 0.64 eV<sup>43,44,45)</sup>と報告されている。またこれらのIII族窒化物半導体は, 混晶として, 三元混晶  $B_xAl_{1-x}N$ ,  $B_xGa_{1-x}N$ ,  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $Ga_xIn_{1-x}N$ ,  $Al_xIn_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ), 四元混晶  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 < x + y < 1$ )を形成することができる。III族窒化物半導体のバンドギャップエネルギーは, 図 1-6 に示すように, 6.2 eV から 0.64 eV までの広いエネルギー幅で変化させることができる。つまり, III族窒化物半導体は, 深紫外線領域(発光波長: 200 nm)から, 赤外線領域(発光波長: 1937 nm)までの広い波長範囲の LED を作製することができる。また, 現在使われている赤色, 近赤外領域の発光ダイオードは, P や As などの人体に有害な材料が使われているため, 人体への影響がないIII族窒化物半導体を用いた赤色, 近赤外領域の LED の高効率化も望まれている。

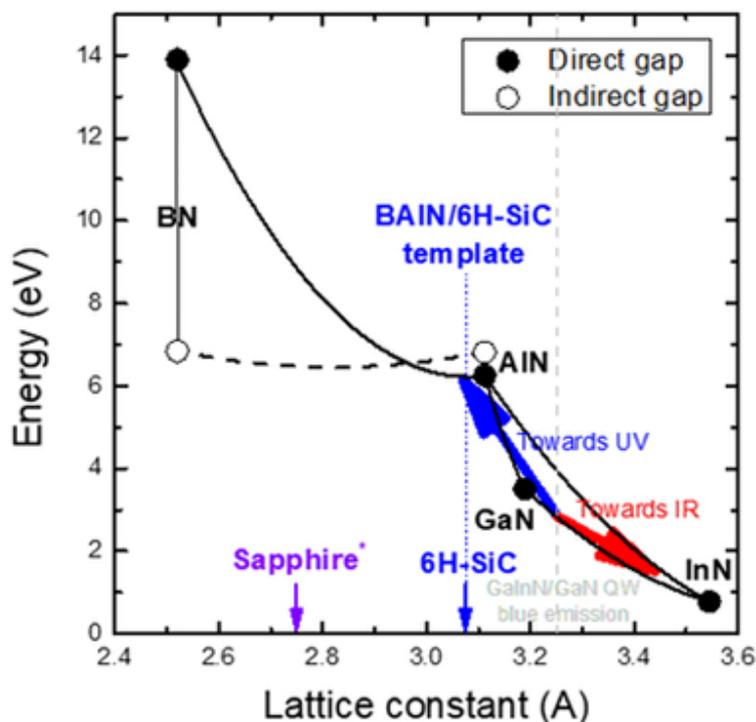


図 1-6 III族窒化物半導体のバンドギャップエネルギーと格子定数の関係<sup>46)</sup>.

引用: R. Kudrawiec and D. Hommel, Appl. Phys. Rev. 7, 041314 (2020).

しかし、GaNは、上記のような長所がある反面、大きな問題点があった。それはGaNの融点が非常に高く、窒素の平衡蒸気圧が極めて高いということである<sup>47)</sup>。このため、高品質なバルク結晶の単結晶の作製は極めて困難であり、異種基板上にGaNをヘテロエピタキシャル成長しなければならなかった。GaNには、格子整合する基板が存在しないため、大きな格子整合度や熱膨張係数差を持つが、安価なサファイア基板上への成長が主に行われてきた。しかし、サファイア基板上へのGaN成長は表面の凸凹が多く、クラックも極めて多かった。この問題を解決した技術が、1986年に開発された有機金属気相成長法(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)による低温堆積緩衝層であった<sup>48)</sup>。この低温堆積緩衝層によりGaNの結晶性は、飛躍的に改善した。これに伴い、電

気的特性・光学的特性も、従来のものと比べて飛躍的に向上した。さらに1989年にMgをドーピングしたGaNに低加速電子照射処理<sup>49)</sup>、1991年には水素のない雰囲気ガス中でのアニーリング処理<sup>50)</sup>などにより良質なp型GaNが実現された。これらの技術のブレークスルーによって、p-n接合が可能となり、Ⅲ族窒化物半導体を用いたp-n接合LEDが実現された<sup>51)</sup>。その後も盛んに研究が行われ、青色LEDは、外部量子効率(External quantum efficiency: EQE)が80%を超えるものまで報告がされている<sup>52,53)</sup>。2022年現在では、大部分で白熱電球や、蛍光灯から、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた白色LED<sup>54,55)</sup>に入れ替わり、世界のエネルギー消費量は、大幅に低減されている。

### 1-5-3 LEDの発光効率

本節では、LEDの発光効率について述べ、現状のⅢ族窒化物半導体で作製された可視光領域のLEDの現状と課題について述べる。

外部量子効率(External quantum efficiency: EQE)は、1秒間に、LEDに注入される電子数に対する自由に空間に放出されるフォトン数の割合である。つまり、内部量子効率(Internal quantum efficiency: IQE)は、1秒間に、LEDに注入される電子数に対する発光層から放出されるフォトン数の割合である。理想的なLEDでは、発光層で発光したフォトンが、すべて自遊空間に放出される。このような光取り出し効率(Light extraction efficiency: LEE)は、100%である。しかし、ほとんどのLEDの光取り出し効率は、100%にならない。いくつかの損失機構がある。本研究で用いる深紫外線LEDについては、1-6節で述べる。また、注入効率(Injection efficiency: IE)は、注入したキャリアに対して、発光層内へ輸送されたキャリアの割合である。注入効率は、p型層、n型層の電気特性、及び、LEDの層構成によって決まる。駆動効率(Driving efficiency: DE)は、電極

と半導体との間の接触抵抗や LED 内の p 型層, n 型層の直列抵抗による電力ロスの割合である. LED の電力変換効率(wall-plug efficiency: WPE)は, 以下の式 1-1 で表される.

この LED の電力効率は, 投入した電力(IV)に対して, 光出力( $P_o$ )の割合を示す.

$$\text{WPE} = \frac{P_o}{IV} = \text{EQE} \times \text{DE} = \text{IQE} \times \text{IE} \times \text{LEE} \times \text{DE} \quad (\text{式 1-1})$$

また, 電力変換効率は, 外部量子効率と駆動効率の積で表され, 外部量子効率は, 内部量子効率, 注入効率, 及び, 光取り出し効率の積で表される.

青色 LED の外部量子効率は, 図 1-7 に示すように, 80%以上まで実現しているが<sup>56,57</sup>, 発光波長が, 400 nm 付近から長波長化しても, 短波長化しても, 外部量子効率は低下する問題がある. 現在までに報告されている長波長領域(発光波長 580 nm から 720 nm)の窒化物半導体を用いた LED の外部量子効率を, 図 1-8 に示す<sup>58</sup>. 長波長領域の LED は, 下地層である GaN と, InGaN 発光層の格子不整合による, ピエゾ電界による強い量子閉じ込めシュタルク効果 (Quantum-confined Stark effect : QCSE) によって, 発光波長シフトの増大, 及び内部量子効率が低くなる<sup>59</sup>. 現在までに, 発光波長 600 nm の InGaN LED の外部量子効率は, 23.5%<sup>60</sup>, ナノ構造を用いた発光波長 720 nm の InGaN LED の外部量子効率は, 0.7%の報告がある<sup>61</sup>. 青色 LED の外部量子効率は, 80%と非常に高く, 青色 LED を用いた, 白色光源は, 様々な照明用途, PC, スマートフォンなどのバックライトなどに使用され, 大幅な電力消費削減に貢献した. III族窒化物半導体を用いた緑色 LED や, 赤色 LED についても, 盛んに研究されており, 更なる効率向上が期待される. 緑色 LED や, 赤色 LED の高効率が更に進めば, バックライトを動作中常時点灯させている液晶ディスプレイから, 青, 緑, 赤の3原色光それぞれが自発光で表示することが可能なマイクロ LED ディスプレイに移行することができ, 軽量, 且つ低消費電力が期待されている.

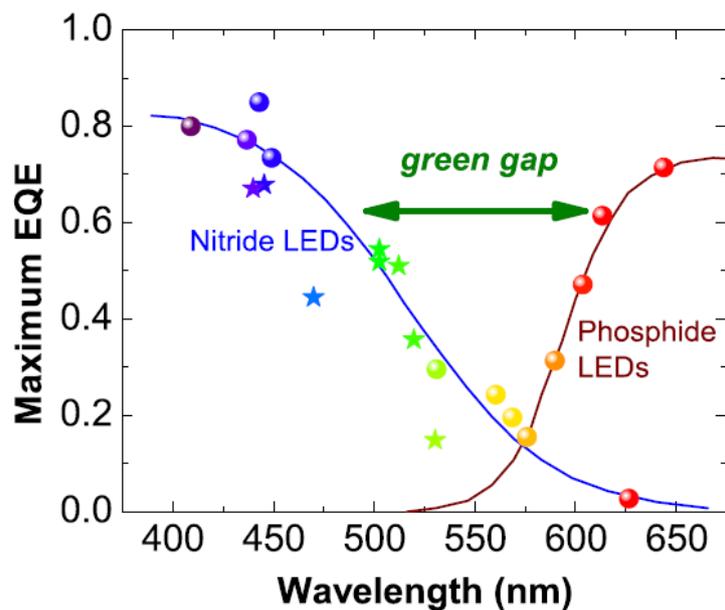


図 1-7 可視光 LED の外部量子効率と発光波長の関係.

引用： MA. der Maur *et al.*, PRL **116**, 027401 (2016).

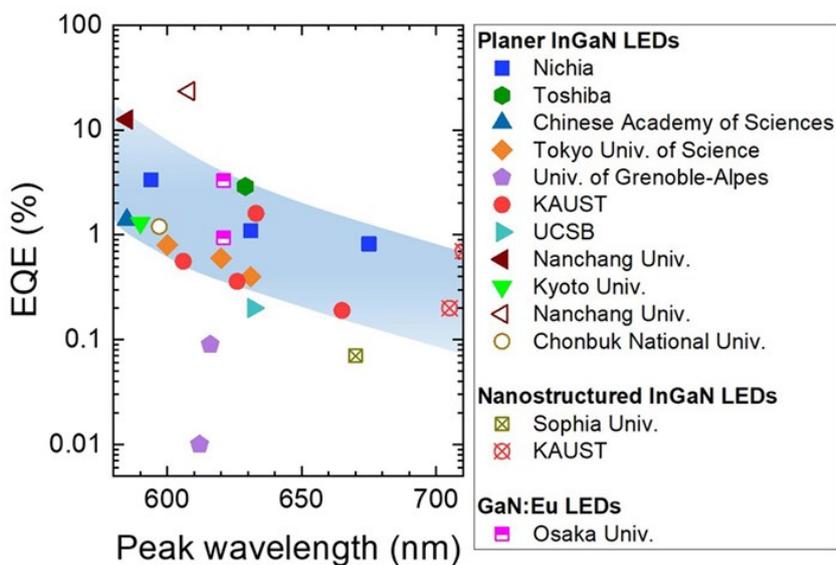


図 1-8 外部量子効率とピーク波長(550-725 nm)の関係.

引用： D. Iida and K. Ohkawa, Semicond. Sci. Technol. **37** 013001 (2022).

## 1-6 AlGaN系深紫外線 LED の現状と問題

前節では、III族窒化物半導体を用いた可視光域のLEDの現状と課題について述べた。本節では、水銀ランプの代替えとして効率向上が期待されている、AlGaNを用いた深紫外線LEDの現状と課題について述べる。

水銀ランプの電力変換効率は、おおよそ25%である。現状、深紫外線LEDの電力変換効率は、水銀ランプに比べて、低い。例えば、日亜化学から販売されている4in1パッケージ(NC4U334BR)の電力変換効率は、2.5%である。また、報告されている深紫外線LEDの外部量子効率<sup>62)</sup>は、図1-9に示すように、20%であり、民製品の深紫外線LEDの外部量子効率は、10%以下にとどまっている<sup>62)</sup>。

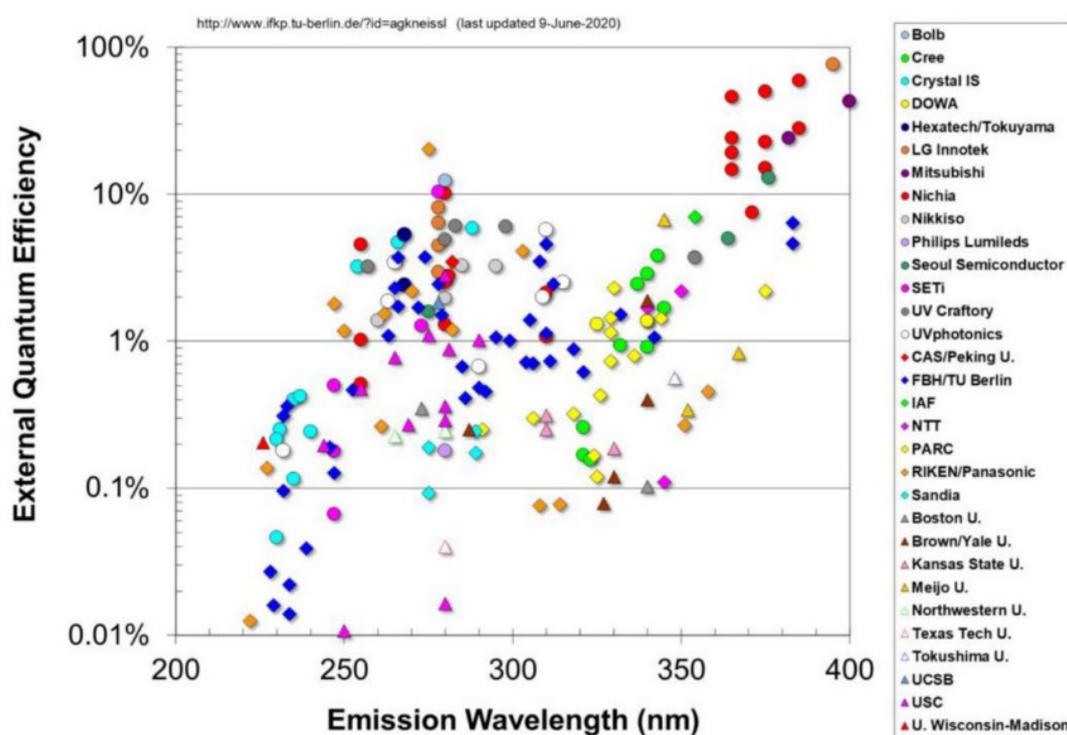


図 1-9 深紫外線 LED の外部量子効率に対する波長依存性。

引用： H. Amano *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **53**, 503001 (2020).

深紫外線 LED の外部量子効率が低い要因は、主に光取り出し効率が低いことである。現状の深紫外線 LED の光取り出し効率は、p 型 GaN を p コンタクト層に用いているため、おおよそ 13% と非常に低い<sup>63)</sup>。波長 280 nm における GaN の吸収係数は、 $1.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  である<sup>64)</sup>。p 型 GaN の膜厚が 200 nm 以上である場合、p 層側に伝搬した光は GaN 層ですべて吸収される。p 層側に伝搬した光を取り出し、光出力を向上させるためには、GaN 層の薄膜化、もしくは GaN 層を用いない AlGaIn 層のみでのデバイス構造の構築が必要である。しかし、現状、民製品の深紫外線 LED には、薄膜 p 型 GaN と電極、もしくは p 型 AlGaIn と電極のコンタクト抵抗が高いため、厚膜 p 型 GaN 層を有するデバイス構造が用いられている<sup>65)</sup>。

p 層側での光吸収を低減させ、反射率を高めることで、深紫外線 LED の光取り出し効率は、大幅に改善する。Ichikawa らは、図 1-10 に示すように、深紫外線 LED の光取り出し効率向上のために、p 型半導体層の透過率を高くし、電極の反射率を高くする必要あることを報告している<sup>63)</sup>。加えて、加工サファイア基板(patterned sapphire substrate: PSS)を用いた光取り出し効率の向上についても、p 層側の反射率が 90% まで高くなれば、光取り出し効率は 80% まで向上すると報告している。青色 LED の光取り出し効率は、Narukawa らによって、PSS を用いた場合、84%<sup>56)</sup> と報告されている。つまり、深紫外線 LED の光取り出し効率は、p 層側の光吸収を抑制することができれば、青色 LED と同程度の高い光取り出し効率を得ることができる。

以上より、民製品の深紫外線 LED の電力変換効率は、約 2.5%、また、その外部量子効率は、10% に留まっている。その主要因には、p 型コンタクト層に厚膜 GaN が用いられ、p 層側に伝搬した光がすべて吸収されているため、高い光取り出し効率が得られていない。電力変換効率の向上のためには、p 型半導体層の透過率を高くし、電極の反射率を高くすることが必要である。

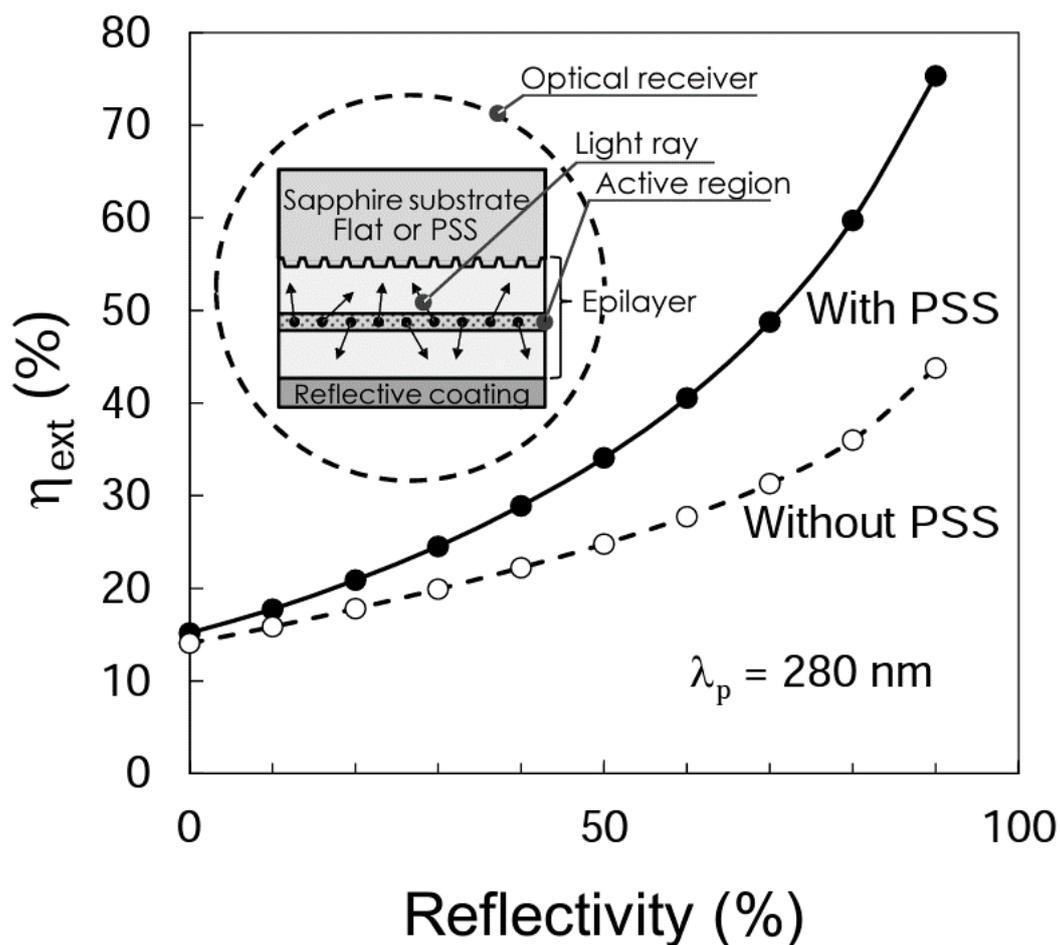


図 1-10 光取り出し効率と p 層側(電極+半導体)の反射率の関係. 凡例:PSS の有無. 差込図で示した構造を想定し, ソフトウェア上に, 構造, Optical receiver を設置し, 光取り出し効率を算出.

引用 : M. Ichikawa *et al.*, ECS Transactions, **75**, 53 (2016).

### 1-7 深紫外線 LED の代表的なデバイス構造

前節で述べたように, 現状, 市販されている深紫外線 LED の光取り出し効率は, p コンタクト層に p 型 GaN を用いているため, 非常に低い. 光取り出し効率を向上させる

ため、アノードに、深紫外線に対して高い反射率を有する電極を形成させ、且つ、p型半導体層は、深紫外線に対して透明な高 Al 組成 AlGaN を構成したデバイス構造が必要である。本節では、深紫外線 LED の代表的なデバイス構造についてまとめ、光取り出し効率が向上させられるデバイス構造について述べる。

ここで、深紫外線 LED の代表的なデバイス構造を図 1-11 に示し、その特徴を表 1-3 にまとめる。また、表 1-3 に示す構造 (a)から構造 (d)のデバイス構造毎の特性の一例を表 1-4 に示す。1-6 節でも述べたように、現在市販されている構造 (a)の GaN コンタクト構造は、厚膜 p 型 GaN を有しており、この層で発光したほとんどの光が吸収されるため、非常に効率が低い。この厚膜 p 型 GaN を有したデバイス構造において、チップからの光取り出し効率を向上させるため、Ichikawa らによってサファイアレンズを接合した LED チップが報告されている<sup>60)</sup>。サファイアレンズをサファイア基板と接合することで、おおよそ 2 倍の光取り出し効率向上が得られている。光取り出し効率を向上させるためのデバイス構造は、例えば、p 型層側の構造を変更した図 1-11 (b)から(d)の構造が必要である。構造 (b)は、深紫外線の光を吸収する p 型 GaN コンタクト層を 10 nm から 20 nm 程度に薄膜にした(p 型 GaN での光吸収を 50 %以下にした)構造である。この構造は、サファイアレンズ接合や、樹脂封止をせず、光取り出し効率を向上させることができる。この LED の最大の EQE は、Matsukura らによって直流(direct current: DC) 10 mA 印加時、15.7%と報告されている。更に、LED の動作電圧も低く、WPE は、15.3%を実現している。但し、この構造(b)は、p 型 GaN コンタクト層が薄膜であっても、発光した光を p 型 GaN コンタクト層で、30%から 50%程度吸収するため、光取り出し効率のロスが存在する。構造 (c)は、光吸収層である p 型 GaN を用いない、p 型 AlGaN コンタクト構造である。p 型 AlGaN コンタクトと Rh 電極を用いた構造を有する LED を樹脂封止し、報告された EQE は、Takano らによって 20.3%と報告されている<sup>65)</sup>。しかし、この p 型 AlGaN と Rh 電極間のオーミックコンタクトが形成できていないため、順方

向電圧が増加し、この電力変換効率は、5.7%に留まっている。構造(c)においては、高Al組成p型AlGaNを用いることで、光取り出し効率を向上させることができるが、p型AlGaNとのオーミックコンタクトの形成が課題とされている。

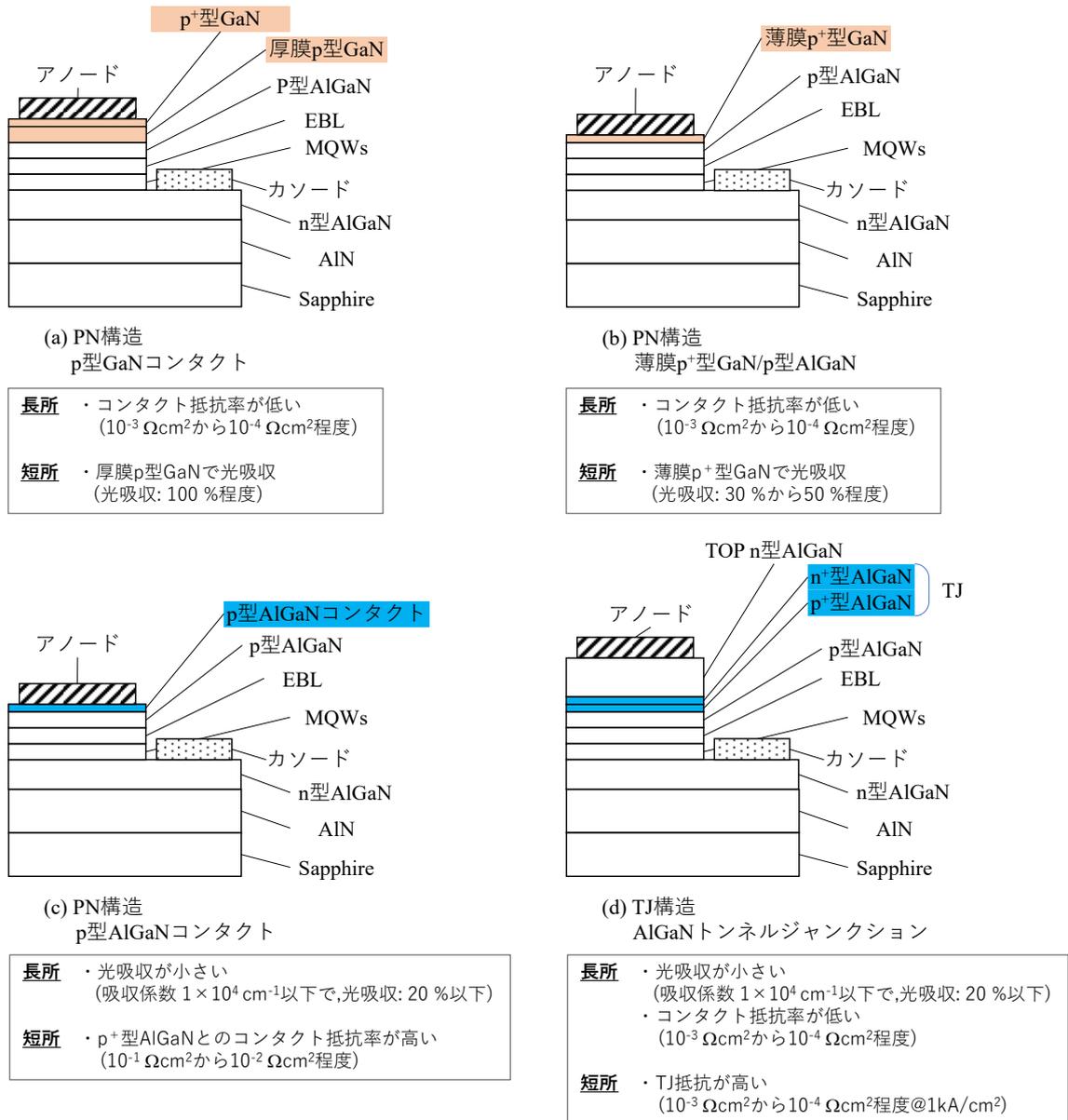
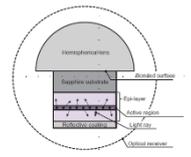
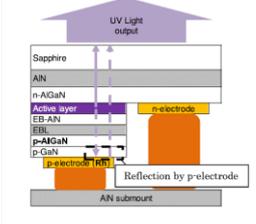
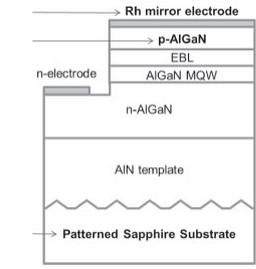
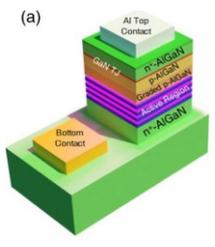


図 1-11 深紫外線 LED の代表的なデバイス構造の一例。(a) 厚膜 p 型 GaN コンタクト, (b) 薄膜 p 型 GaN コンタクト, (c) p 型 AlGaN コンタクト構造, 及び(d) AlGaN トンネルジャンクション構造。

表 1-3 深紫外線 LED の代表的なデバイス構造と特徴.

LED 構造		PN			TJ
		pGaN コンタクト	薄膜 pGaN +pAlGaN	pAlGaN コンタクト	AlGaN TJ
光取り出し効率	pGaN	-	△	○	○
駆動効率	コンタクト	-	△	×*1	××*2
製造コスト	比	-	○	○	◎
備考		光吸収	光吸収	*1 コンタクト抵抗	水素パッシベーション *2 TJ 抵抗

表 1-4 デバイス構造ごとの報告されている LED 特性の一例.

	PN 構造			TJ 構造
概略図				(a) 
著者	Ichikawa <i>et al.</i> <sup>(66)</sup>	Matsukura <i>et al.</i> <sup>(67)</sup>	Takano <i>et al.</i> <sup>(65)</sup>	
構造	p <sup>+</sup> -GaN / pGaN	薄膜 p <sup>+</sup> -GaN コンタクト	p <sup>+</sup> -AlGaN コンタクト	AlGaN TJ
電極	Ag	Rh	Rh	
EQE	10.1 %	15.7 %	16.1 %	20.3 %
WPE	7.6 %	15.3 %	5.7 %	5.7 %
封止	レンズ	—	樹脂封止無	樹脂封止有

構造 (d)の AlGaIn TJ 構造は, n-pn 構造で構成され, LED 駆動時, 注入された電流が, n 層から p 層に流れ, 多重量子井戸(multi-quantum wells: MQWs)層に, キャリア注入される. この構造のメリットは, n 型 AlGaIn と電極間のオーミックコンタクトが, p 型 AlGaIn コンタクトと比べて容易であり, 深紫外線領域でも高い反射率を有する Al をベースにした電極を用いることができるため, 高い光取り出し効率が期待できる. また, アノードとカソードを同時形成することができるため, プロセス工程が簡略にできることもメリットとしてあげられる. しかし, TJ 抵抗が高いこと, p 層中の水素脱離が難しいことなどの問題がある<sup>69,70</sup>. AlGaIn TJ LED は, Pandey らによって, TJ 部に AlGaIn/GaN/AlGaIn のヘテロ接合構造が採用され, 分極技術を用いることで, 外部量子効率と電力変換効率の最大値は, それぞれ 11.0%, 7.6%と報告されている<sup>68</sup>. しかし, この TJ LED の問題は, 動作電圧が DC 100 Acm<sup>2</sup>印加時に 12 V と高いことである. また, GaN 中間層で光吸収があるため, 光取り出し効率は低くなる. 加えて, その他の機関報告されている AlGaIn TJ 構造については, 1-8 節でまとめ, 詳細を述べるが, 現状, AlGaIn TJ LED の動作電圧は, 構造(a)から構造(c)と比べてと高い.

以上より, 本研究では, 深紫外線 LED の電力変換効率を向上するため, 高い光取り出し効率の向上が期待できる AlGaIn ホモ接合 TJ 深紫外線 LED に着目し, AlGaIn ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の動作電圧を低減させ, 電力変換効率向上を目指す. AlGaIn TJ 層には, TJ 抵抗を低減させるため, p<sup>+</sup>型 AlGaIn 及び n<sup>+</sup>型 AlGaIn の成長条件を制御し, Mg 及び Si の高濃度ドーピングを試みる.

## 1-8 窒化物半導体を用いたトンネルジャンクション LED の現状

### 1-8-1 GaN 系トンネルジャンクション LED の現状

本節では、本研究以前までに報告されている可視光領域用途である GaN TJ の構造、及び LED 特性についてまとめる。TJ 抵抗を低減するために、GaN TJ LED で用いられている成長方法、TJ 構造、及び不純物ドーピング分布について述べ、本研究で課題とした AlGaN TJ LED の高効率化のために必要な要素をまとめる。

2001 年に、GaN TJ は試作され、LED の駆動が実証された<sup>71,72)</sup>。しかし、1-9-1 節で述べたように、p 型層の Mg が H によって不活性化（パッシベーション）されたままであるため、GaN TJ 部が高抵抗化し、低いトンネリング確率であったため、TJ LED の動作で電圧は、 $10 \text{ kAcm}^{-2}$  で、3.8 V と高かった。この問題の解決策の1つとして、分子線エピタキシャル成長法(molecular beam epitaxy: MBE)によって成長させた GaInN 分極ドーピングを用いることで、TJ LED の微分抵抗率は、 $10^{-4} \Omega\text{cm}^{-2}$  台の低い値を実現した<sup>73,74,75)</sup>。MBE によって成長させた TJ LED は、成長手法上水素が混入しにくく、水素パッシベーションの抑制が実証された。

また、TJ のトンネリング確率は、TJ 層へ GaInN を挿入し、エネルギー障壁を低くすること、及び、GaInN の分極ドーピング (distributed polarization doping: DPD)の両方によって、高められた。この GaInN 分極ドーピングは、より In 組成が高いほど、TJ の抵抗率が下げることができると報告されている<sup>76,77)</sup>。その他にも、In 組成傾斜層を用いることで分極効果を高めることができ、より TJ 層のトンネリング確率を高められると報告されている<sup>78)</sup>。加えて、MOVPE 法を用いた GaN TJ は、Akatsuka らによって、GaN TJ 層へ Mg と Si を高濃度ドーピングし、図 1-12 (a)と(b)に示すように、Mg と Si が重さなった濃度分布にすることで、動作電圧の大幅な低減が報告されている<sup>79)</sup>。この GaN TJ

LEDの動作電圧オフセットは、図1-12(c)に示すように、約0.3Vであり、微分抵抗率は、MBE法によって作製されたトンネルジャンクションLED<sup>73,74,75)</sup>と同等の特性であった。DC 5 kA/cm<sup>2</sup>印加時、 $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ であり、GaN TJは、大きなバンドギャップを有しているのにも関わらず、低いTJ抵抗が得られ、実用的な動作電圧が実現している。

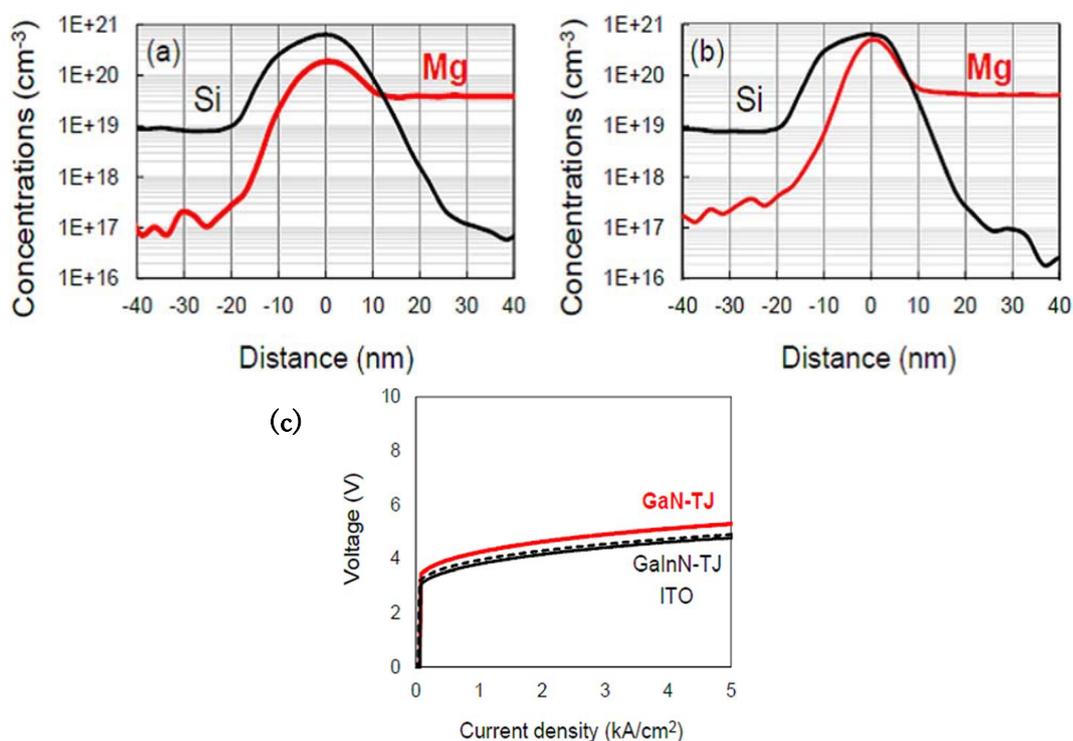


図 1-12 SIMS によって、同時に測定された GaN TJ の Mg と Si の濃度分布。ドーパントの重なった領域の Mg 濃度は、それぞれ(a)  $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , (b)  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . (c) PN LED と GaN 系 TJ LEDs の電圧と電荷密度の関係<sup>79)</sup>.

引用: Y. Akatsuka *et al.*, Appl. Phys. Express 12, 025502 (2019).

## 1-8-2 AlGaN系トンネルジャンクションLEDの現状

深紫外線LEDにおいては、デバイスの低抵抗駆動のためだけでなく、深紫外線域で透明な高Al組成AlGaNでTJ構成することで、光取り出し効率を向上させることができる。本研究以前までに、多くの機関からAlGaNTJLEDの報告がされている。

本項では、本研究以前までに報告されている深紫外線領域用途であるAlGaNTJの構造、及びLED特性についてまとめる。そして、本研究で課題としたAlGaNホモ接合TJの高効率化のために必要な要素を述べる。

AlGaNTJは、1-7節で述べたように、アノードとのコンタクトがn型AlGaNであるため、p型AlGaNに比べて低いコンタクト抵抗の電極を形成することができる<sup>80,81,82</sup>。また、n電極材料に、深紫外線に対して高い反射率を有するAlを用いることができるため、光取り出し効率の大幅な改善が見込める。現在までに、AlGaNTJLEDは、p-n接合部のTJ抵抗を低くするために、様々な構造、手法が報告されている。本節では、報告されているAlGaNTJについてまとめ、本研究で実施するAlGaNTJ構造について述べる。現状報告されているAlGaNTJの層構造は、大まかに分類すると、図1-13に示すように、(a) p型AlGaNとn型AlGaNの間に、GaInN層を積層したAlGaNヘテロ接合トンネルジャンクション、(b) p型AlGaNとn型AlGaNの間に、GaN層を積層したAlGaNヘテロ接合TJ、及び(c) p型AlGaNとn型AlGaNを直接接合したAlGaNホモ接合TJの3種類が報告されている。

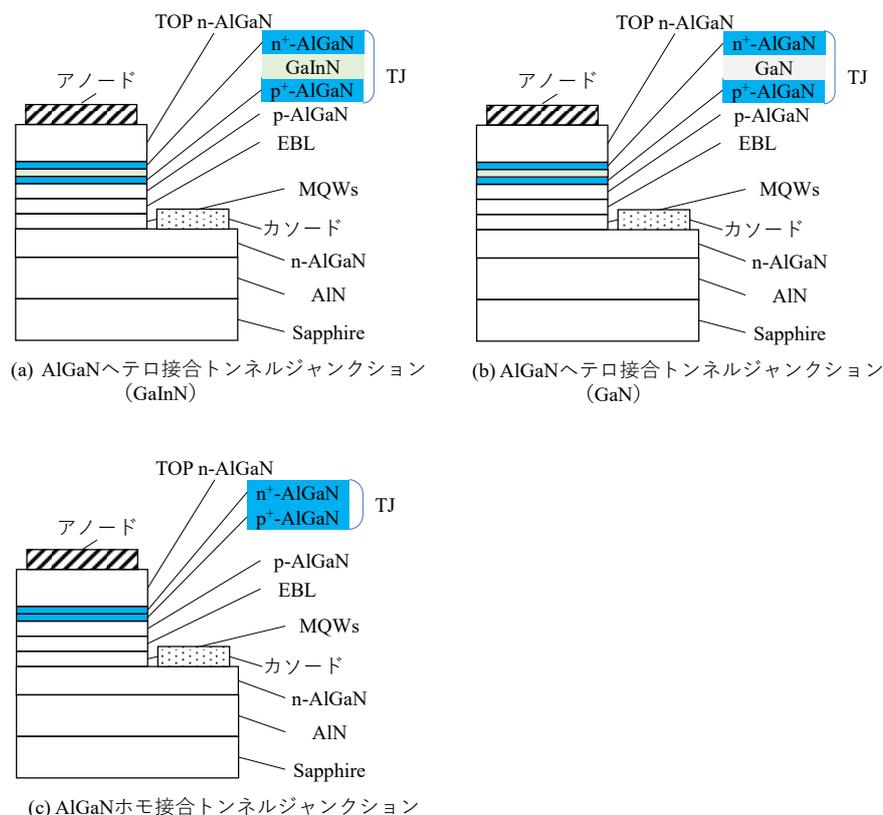


図 1-13 AlGaN トンネルジャンクション LED の主なデバイス構造.

また、これらの TJLED の構造の詳細、デバイス特性などを表 1-5 に一例を記載し、本研究以前までに報告されている AlGaN TJ LED のデバイス特性を表 1-6 にまとめる。

GaInN ヘテロ接合を用いた AlGaN TJ LED は、Zhang らによって、層膜厚、AlGaN TJ の Al 組成傾斜構造、ドーパント分布などの TJ 構造の最適化が報告されている。これらの TJ LED は、GaN TJ<sup>73,74,75</sup>と同様に、GaN や GaInN の中間層を p 型 AlGaN と n 型 AlGaN の間に積層させ、分極ドーピングを用いている。AlGaN TJ LED の光出力は、Kuhn らによって報告された 6 mW が最も高いが、一般的な PN 構造の深紫外線 LED<sup>83,84,85</sup>と比べると、光出力は非常に低い。

表 1-5 報告されている AlGaIn TJ LED の一例の比較<sup>86,87, 88)</sup>.

年		2018	2019	2020	
機関		The Ohio State University	Technische Universität Berlin	University of Michigan	
著者		Y. Zhang <i>et al.</i>	C. Kuhn <i>et al.</i>	A. Pandey <i>et al.</i>	
構造	概略図				
	n	AlGaIn: 58→65%→15%, 35 nm, 200 nm, 40 nm	AlGaIn: 65%, 315 nm	AlGaIn: 65%, 315 nm	AlGaIn: 65%, 50 nm
	Inter layer	InGaIn: 20%, 4 nm	GaN: Si, 8 nm	-	GaN, 2.5 nm
p	AlGaIn: 65%, 35 nm	AlGaIn: 75%, 120 nm	AlGaIn: 75%, 120 nm	AlGaIn: 65%, 100 nm	
特徴	メリット	TJ抵抗が下がる	TJ抵抗が下がる	透過率大	TJ抵抗が下がる
	デメリット	中間層で光吸収	中間層で光吸収	TJ抵抗が高い	中間層で光吸収
チップサイズ		50 μm×50 μm	50 μm×50 μm		
接合面積	30 μm×30 μm	0.15 mm <sup>2</sup>	0.15 mm <sup>2</sup>	40 μm×40 μm	
波長	287	268	268	265	
Po@MAX (mW)	0.49	6	0.8		
Po/cm2@MAX	54.4				
VF@PoMAX (V)	15	20	50	16	
EQE@MAX	2.8%	1.9%	1.4%	11%	
WPE@MAX	1.10%	0.4%	0.1%	7.6%	
成長方法	装置	plasma assisted MBE	MOVPE	MOVPE	plasma assisted MBE
	メリット	Hパシベーションなし	生産性○	生産性○	Hパシベーションなし
	デメリット	生産性×	Mg活性化が難しい	Mg活性化が難しい	生産性×

表 1-6 報告されている AlGaIn トンネルジャンクション LED の電気特性一覧.

Year	Authors	Ref.	TJ structure	$\lambda_p$ (nm)	Po at applied maximum current						MAX	MAX
					$I$	$J$	$P_o$	EQE	$V_f$	WPE	EQE	WPE
					(mA)	(Acm <sup>-2</sup> )	(mW)	(%)	(V)	(%)	(%)	(%)
2015	Y. Zhang <i>et al.</i>	91)	InGaIn interlayer	327	20	800	0.58	0.76	6	0.5	1.5	1.1
2016	Y. Zhang <i>et al.</i>	90)	InGaIn interlayer	292	6	667	0.1	0.39	10.5	0.16	0.39	0.16
2016	Y. Zhang <i>et al.</i>	93)	InGaIn interlayer	325	20	222	0.58	0.76	4.8	0.6	3.37	1.62
2017	Y. Zhang <i>et al.</i>	92)	InGaIn interlayer	257	8.1	900	$6.6 \times 10^{-3}$	0.02	16	0.01	0.04	0.002
2018	Y. Zhang <i>et al.</i>	87)	InGaIn interlayer	287	9	1000	0.49	1.26	15	0.36	2.8	1.1
2019	V. Fan Arcara <i>et al.</i>	89)	homojunction	304	160	1000	$5.3 \times 10^{-3}$	0.00	13.7	$2.42 \times 10^{-4}$	-	-
2019	C. Kuhn <i>et al.</i>	86)	homojunction	268	5	-	0.33	1.43	36	0.18	1.40	0.04
2019	C. Kuhn <i>et al.</i>	86)	GaN interlayer	268	60	-	6	2.16	22	0.45	1.20	0.03
2020	A. Pandey <i>et al.</i>	88)	GaN interlayer	265	-	2000	-	-	16	-	11.0	7.60

本研究以前までに報告されている AlGaIn TJ LED の動作電圧と AlGaIn TJ の Al 組成の関係を図 1-14 に示す。TJ 部の AlGaIn の Al 組成が高くなるにつれて、AlGaIn TJ LED の動作電圧が高くなる傾向がある。この動作電圧の上昇は、Al 組成増加に伴い、TJ の電位が増加し、TJ のキャリアのトンネリング確率の低下によって、電流注入が阻害されている可能性がある。特に、AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、GaInN 及び GaInN の中間層を用いた AlGaIn TJ LED と比べて高く、14 V から 36 V と報告されている。

光吸収層を含まない AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、GaInN や GaInN を中間層に用いたヘテロ接合 TJ LED と比較すると、非常に高い。

本研究では、深紫外線 LED の電力変換効率を向上させるため、発光波長に対して光吸収層である GaInN や GaInN の中間層を用いない、AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧低減を試みる。また、発光波長 280 nm 帯の深紫外線 TJ LED の光取り出し効率を向上させるため、AlGaIn TJ の Al 組成は、50 % から 60 % 程度とする。また、TJ 部の空乏層幅を縮小させ、キャリアのトンネリング確率を高くする必要があるため、p<sup>+</sup>型 AlGaIn と、n<sup>+</sup>型 AlGaIn のドーパント濃度は、共に  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上とする。

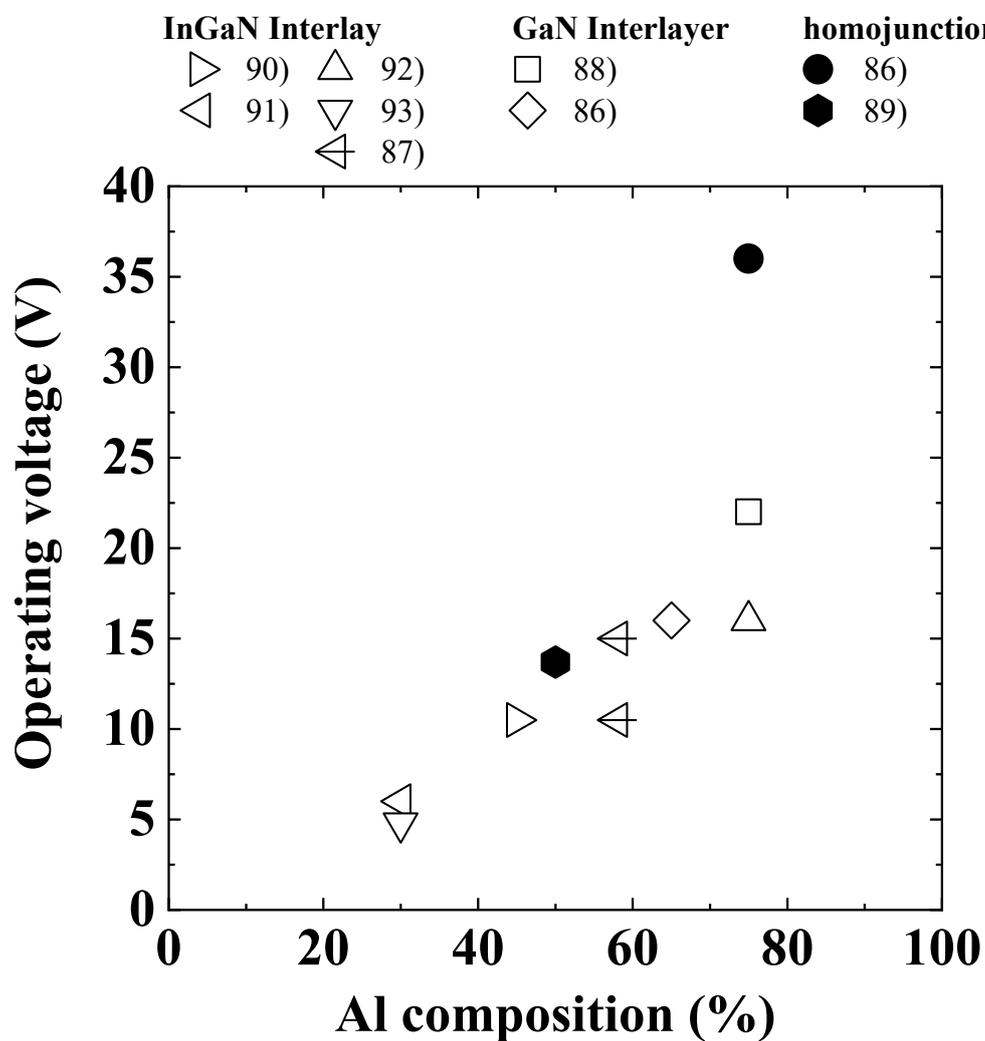


図 1-14 本研究以前までに報告されている AlGaIn TJ 深紫外線 LED の動作電圧<sup>86, 87,88,89,90,91,92,93)</sup>. 四角形と菱形白抜きシンボル: GaN 中間層を挿入したヘテロ接合 TJ, 三角形白抜きシンボル: GaInN 中間層を挿入したヘテロ接合 TJ, 丸と六角形の塗りつぶしシンボル: AlGaIn ホモ接合 TJ.

## 1-9 III族窒化物半導体の成長手法, 及び成長技術

### 1-9-1 p型 GaN, 及び p型 AlGaN の成長技術

本節では, 一般的なIII族窒化物半導体を用いた発光素子のコンタクト層に用いられる p型 GaN, 及び AlGaN TJ層で用いる p型 AlGaN の電気特性について述べ, 加えて, p型 AlGaN の成長条件による電気特性制御の重要性について述べる.

現在, III族窒化物半導体を用いた発光素子の主要な成長方法であるのが, 有機金属気相成長(metal-organic vapor phase epitaxy: MOVPE)法である. III族窒化物半導体結晶の材料として, III族元素の Ga, Al, In の原料は, トリメチルガリウム(tri-methyl-gallium: TMGa), トリメチルアルミニウム(tri-methyl-aluminum: TMAI), トリメチルインジウム(tri-methyl-indium: TMIIn)などが用いられる. また, V族元素の N の原料は, 一般的に, アンモニア(NH<sub>3</sub>)が用いられる. MOVPE法を用いた結晶成長装置の概略図を, 図 1-15 に示す<sup>94</sup>. キャリアガスは, 水素(H<sub>2</sub>), もしくは, 窒素(N<sub>2</sub>)が用いられる. III族原料の供給は, 恒温槽内で一定温度に保たれたIII族原料ボトルにキャリアガスを導入し, 原料を気化させ, 輸送する. その後, 気化したIII族原料は, ヒーター上の基板まで輸送させ, 到達する直前にアンモニアと反応することで, 結晶成長する. MOVPE法を用いた結晶成長装置は, 1~6  $\mu\text{m}/\text{h}$  と高速成長が可能であり, 面内均一性についても, 基板面内の膜厚分布が $\pm 1.8\%$ と高い. また, LEDの結晶成長装置は, 6インチ $\times$ 7枚や8インチ $\times$ 6枚の処理が可能なりアクタが開発され, LEDウエハの大量生産に適している<sup>95</sup>. この成長方法を用いることは, AlGaN系の深紫外線LEDにおいても例外ではなく, 本研究においても, 生産性の観点から MOVPE法を用いた.

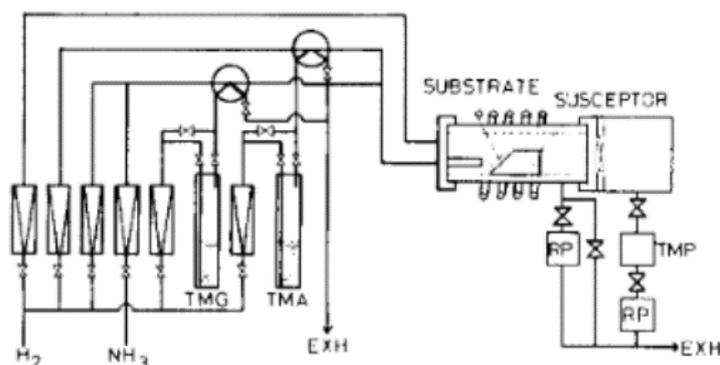


図 1-15 横型成長炉とガス供給系.

引用 : I. Akasaki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).

p 型 GaN のドーパントは、一般的に Mg が用いられている。Mg の原料は、ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム (Bis(cyclopentadienyl)magnesium:  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ )、ビス(ペンタエチルシクロペンタジエニル)マグネシウム (Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium:  $\text{EtCp}_2\text{Mg}$ )などが用いられている。GaN 結晶中に Mg をドーピングした際、分解した  $\text{NH}_3$  や III 族原料から水素が取り込まれる<sup>96,97</sup>。Mg アクセプタは、H によって不活性化 (パッシベーション) される。Mg をドーピングした GaN は、高温で熱処理をすることで水素を脱離させ、p 型伝導を得ている<sup>98</sup>。TJ 構造を用いた発光素子は、1-7 節でも述べたように、p 型層上に n 型層があるため、Mg の活性化アニールの際、上層の n 型層が水素の拡散をとめ、水素の脱離がされない。n 型 GaN 層での水素拡散長( $D_n$ )は 15 nm 未満と推定され、1123 K で  $4.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  未満の拡散係数に対応する。この非常に小さい  $D_n$  は、p 型 GaN の  $\text{H}^+$  の拡散障壁と比較して、n 型 GaN 層の負に帯電した水素 ( $\text{H}^-$ ) の拡散障壁が高いことによって水素の拡散がとまる<sup>99,100</sup>。その結果、GaN TJLED は、TJ 抵抗が高くなり、発光分布の偏りが生じる<sup>69,101</sup>。

p 型  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) は、図 1-16 に示すように、Al 組成が高くなるにつれて、価電子

帯からのアクセプタ準位が深く，Mgの活性化エネルギーが高くなる<sup>102,103,104</sup>。Nakarmiらによって，Al組成70%の高濃度にMgをドーピングしたAlGaN (Mg:  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )の活性化エネルギー，及び抵抗率が，おおよそ400 meV，室温でおおよそ $10^5 \Omega\text{cm}$ と報告されている<sup>105,106,107</sup>。Mgを高濃度にドーピングしても，活性化エネルギーが高いため，抵抗率が非常に高い。これは，Mgを高濃度にドーピングすると，図1-17に示すように，フェルミ準位が価電子帯に近づき，窒素空孔(nitrogen vacancy of three positive charge:  $V_N^{3+}$ )の形成エネルギーが低くなるため，p型AlGaN中に $V_N^{3+}$ を形成し，正孔を補償する<sup>108,109,110</sup>。その結果，p型AlGaNのキャリア濃度を低下させ，高抵抗にする。Kinoshitaらは， $V_N^{3+}$ によるキャリア補償を抑制することで，Al組成70%のAlGaNのキャリア濃度，及び抵抗率を，Mg濃度 $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，及び $47 \Omega\text{cm}$ まで向上させた<sup>111</sup>。

TJ部のp<sup>+</sup>型AlGaN層は，TJ LEDの動作電圧を低減させるため，Mgを高濃度ドーピングする必要がある。しかし，Mgを高濃度にドーピングしたp<sup>+</sup>型AlGaNは， $V_N^{3+}$ が形成されやすく，高抵抗になるため，p型AlGaNの成長条件を制御することで， $V_N^{3+}$ の形成を抑制することが重要である。

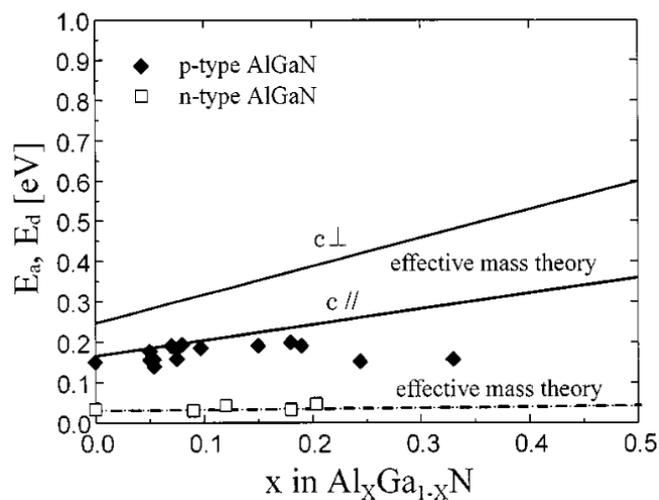


図 1-16 活性化エネルギーの AlGaN の Al 組成依存性.

引用 : M. Katsuragawa *et al.*, J. Cryst. Growth **189/190**, 528 (1998).

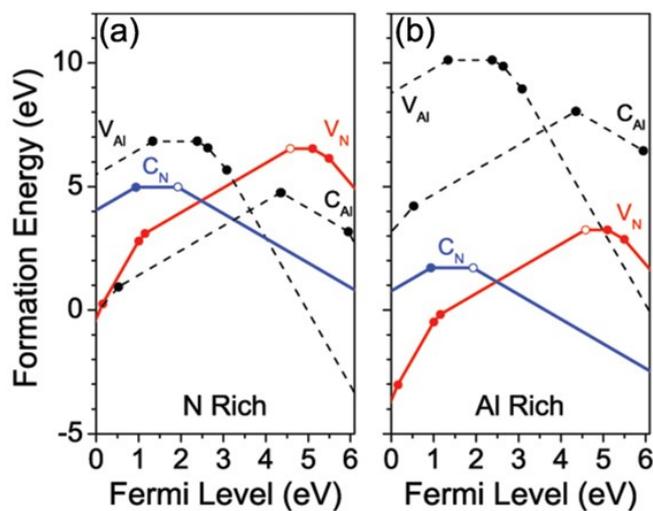


図 1-17 ハイブリッド DFT によって計算された AlN の空孔と置換炭素欠陥の形成エネルギー。フェルミ準位の関数としての形成エネルギーは、極端な成長条件で示されている : (a) 窒素リッチ (b) アルミニウムリッチ。熱力学的遷移は塗りつぶしの丸 (●)。白丸 (○) は、炭素欠陥と空孔欠陥に最も関連する遷移レベルを示す。

引用 : B.E. Gaddy *et al.*, Appl.Phys. Lett. **103**, 161901 (2013).

## 1-9-2 n型 AlGaN の成長技術

n型 AlGaN は、深紫外線 LED の駆動効率向上のために抵抗化が必要不可欠である。また、AlGaNTJにおいても、TJ部のn型層に用いるため、低抵抗化が必要である。n型 AlGaN の成長は、前節同様の MOVPE 法を用いた。本節では、これまで報告されている n型 AlGaN の電気特性、及び成長技術について述べ、TJ層におけるn型 AlGaN の伝導性制御の重要性について述べる。

高 Al 組成 n型 AlGaN には、抵抗を増大させる2つの問題がある。1つは、Siが、Al組成を増加するに従い、浅いドナーから深いアクセプタへ変換され DX 状態の欠陥によって、抵抗を増大させる<sup>112,113</sup>。DX 状態の欠陥の出現によって、Siは浅いドナーとして作用せず、Siのイオン化エネルギーを増大させる<sup>114</sup>。AlN と AlGaN の DX 状態によるイオン化エネルギーは、これまで多くの機関から、78 から 345 meV の範囲で報告されている<sup>115,116,117,118,119,120</sup>。2つ目は、III族サイトと Si (cation vacancy-Si complexes:  $V_{III}-nSi$ ,  $n=1, 2, \text{ or } 3$ ) の複合欠陥によるキャリアの自己補償効果である<sup>121</sup>。この  $V_{III}-nSi$  の複合欠陥は、Bryanらによって、Al組成70%の AlGaN において、Siドーピング濃度を  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までに制限し、それ以上のドーピング濃度においてはキャリア濃度を低下させた<sup>122</sup>。また、この効果は、下地層の転位密度が高いほど、顕著に現れると報告されている。 $V_{III}-nSi$  の複合欠陥の抑制は、高 Al 組成 AlGaN の電気特性の向上に寄与している<sup>123,124</sup>。さらに、電子移動度と自己補償源の濃度との相関関係が特定されており、抵抗率制御において重要な役割を果たしている<sup>122</sup>。AlGaNTJのn型 AlGaN は、TJ部のキャリアのトンネリング確率を高くするために、Siを高濃度にドーピングする必要があるが、 $V_{III}-nSi$  の複合欠陥の抑制するためのn型 AlGaN の結晶成長条件に関する報告例はない。

Siドナーのイオン化エネルギーは、Siドーピング濃度を増加し、ドナーに介する電子

の電位を低下させることで、低くすることができる<sup>125)</sup>。ドナー濃度は、特定のドーピング濃度を超えると、イオン化エネルギーは、0 eV に達し、フェルミ準位は、伝導帯の中へ移動する。この金属伝導を伴う縮退半導体は、TJ において、トンネリング確率を高めることができるため有効である。しかし、n 型 GaN においては、窒素サイトの炭素 (carbon on nitrogen sites (C<sub>N</sub>)) のようなキャリア補償源は、電子濃度を減少させ<sup>126)</sup>、フェルミ準位が低くなることで非縮退伝導となる可能性がある。Wolos らは、様々な Si 濃度の n 型 GaN の輸送特性を研究し、実験的に縮退リミット ( $N_d = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) を報告している。ここで、フェルミ準位が、伝導帯に重なる実効ドナー濃度の値を縮退リミットと定義する。高 Al 組成 AlGa<sub>0.7</sub>N においては、Bharadwaj らによって、高 Si ドーピング ( $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) の n 型 Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>N のキャリア濃度が温度に依存しない伝導、つまり、縮退半導体であることが報告されている<sup>127)</sup>。しかし、高 Al 組成 n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N は、自己補償効果によって電子濃度が低下するが、現状、自己補償欠陥がバンド縮退に与える影響については未解明である。

TJLED の動作電圧を低減させるためには、1-9-1 項で述べた p<sup>+</sup>型 AlGa<sub>0.7</sub>N と同様に、TJ 部の n<sup>+</sup>型 AlGa<sub>0.7</sub>N へ Si を高濃度ドーピングする必要がある。しかし、高 Al 組成 n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N への高 Si ドーピングは V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥を形成し、n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N を高抵抗化させる。そのため、n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N は、補償欠陥を抑制することが、低抵抗化のために重要であるが、その補償欠陥を抑制するための成長技術が未確立である。よって、n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N の電気特性制御のために、n 型 AlGa<sub>0.7</sub>N の成長技術の確立が必要である。

## 1-10 本研究の目的及び構成

本研究では、高い光取り出し効率が期待できる、高 Al 組成 AlGaIn ホモ接合 TJ LED に着目する。本節ではこれまでに述べた背景、研究を踏まえ、本研究の目的、及び本論文の構成について述べる。

AlGaIn TJLED は、第2章で詳細に述べるが、TJ 抵抗が高いため、電力変換効率が低下する。AlGaIn TJ は、Al 組成が高くなるにつれて、バンドギャップが大きくなり、TJ 部のキャリアのトンネリング確率を低下させ、TJ 抵抗を増大させる。また、TJ は、キャリアのトンネリング確率を高くするために、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度ドーピングする必要があるが、ドーパントを高濃度にドーピングすると、1-9-1 節、及び 1-9-2 節で述べたように、p 型 AlGaIn、及び n 型 AlGaIn は高抵抗化する。

本研究では、n 型 AlGaIn 中のキャリアの自己補償を及ぼす欠陥の抑制のため、n 型 AlGaIn の成長技術を確立し、低抵抗 n 型 AlGaIn を実現させる。次に、AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧を低減させるため、 $V_{\text{m-nSi}}$  の複合欠陥の形成を抑制した成長条件を用いて、AlGaIn ホモ接合 TJ LED を作製、評価する。AlGaIn TJ の Al 組成は、50% から 60% とし、Mg と Si のドーパント濃度は、共に  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上で構成する。続いて、動作電圧を更に低減するために、TJ 部の電位分布を可視化し、AlGaIn ホモ接合 TJ の伝導メカニズムを解明する。次いで、様々な TJ 構造の AlGaIn TJ LED を試作し、動作電圧の低減を試みる。これらの結果を踏まえ、AlGaIn ホモ接合 TJ の設計指針を提案する。最後に、AlGaIn ホモ接合 TJ 層でのトンネル電流について、議論し、欠陥準位を介したキャリア輸送の可能性について考察する。

本論文は、全8章で構成する。以下に、各章の概要を示し、本研究の構成図を図 1-18 に示す。

第1章では、現在、我々が直面している社会問題、環境問題について述べ、それらの

課題に対して、Ⅲ族窒化物半導体を用いた深紫外線 LED が解決できる問題について述べた。次いで、LED の歴史から、可視光 LED、深紫外線 LED の現状と問題、Ⅲ族窒化物半導体の成長手法、p 型 GaN、p 型 AlGaN 及び n 型 AlGaN の成長技術とそれらの問題を述べた。続いて、現在までに報告されている GaN TJ について述べ、次いで、現在までに報告されている AlGaN TJ についてもまとめた。最後に、AlGaN TJ の問題について述べ、これらの問題を解決するために、本研究で用いる AlGaN ホモ接合 TJ について示し、本研究の目的、本論文の構成を示した。

第2章では、様々な成長条件で作製した n 型 AlGaN の電気特性、及び光学特性を評価し、キャリアの自己補償を及ぼす欠陥を抑制するための成長条件を確立する。また、その自己補償欠陥が n 型 AlGaN の電気特性に与える影響について議論する。

第3章では、第2章で得られた n 型 AlGaN の成長条件をベースに、様々な条件で成長した n<sup>+</sup>型 AlGaN を有する AlGaN ホモ接合 TJLED を作製、評価し、それらの特性について議論する。

第4章では、AlGaN TJ の伝導メカニズム解明のため、高 Al 組成 AlGaN ホモ接合 TJ LED の AlGaN p-n 接合部の電位分布解析について述べる。この p-n 接合部の電位分布は、電子線ホログラフィーを用いて第4章で作製した AlGaN ホモ接合 TJ LED の TJ 部分を直接観測し、電位分布、電荷密度分布、及び空乏層幅について議論する。また、測定された電位分布、電荷密度分布は、バンド計算から見積もった電荷密度とも比較し、低電圧駆動のための AlGaN TJ 層を議論する。

第5章では、AlGaN ホモ接合 TJLED の更なる動作電圧低減のため、AlGaN ホモ接合

TJ層の最適構造を提案する。様々な AlGaIn ホモ接合 TJ LED を作製，評価し，AlGaIn ホモ接合 TJ の膜厚，ドーピング濃度が LED の特性に与える影響について議論する。

第6章では，第4章で得られた，電位分布から，電界分布を算出し，TJ界面の電界から AlGaIn TJ でのトンネル電流を算出する。また，AlGaIn ホモ接合 TJ に発生する欠陥準位について述べ，それらの欠陥準位を介したキャリア輸送の可能性について考察する。

最後に，第7章では，本論文の結論，今後の課題，将来展望について述べる。

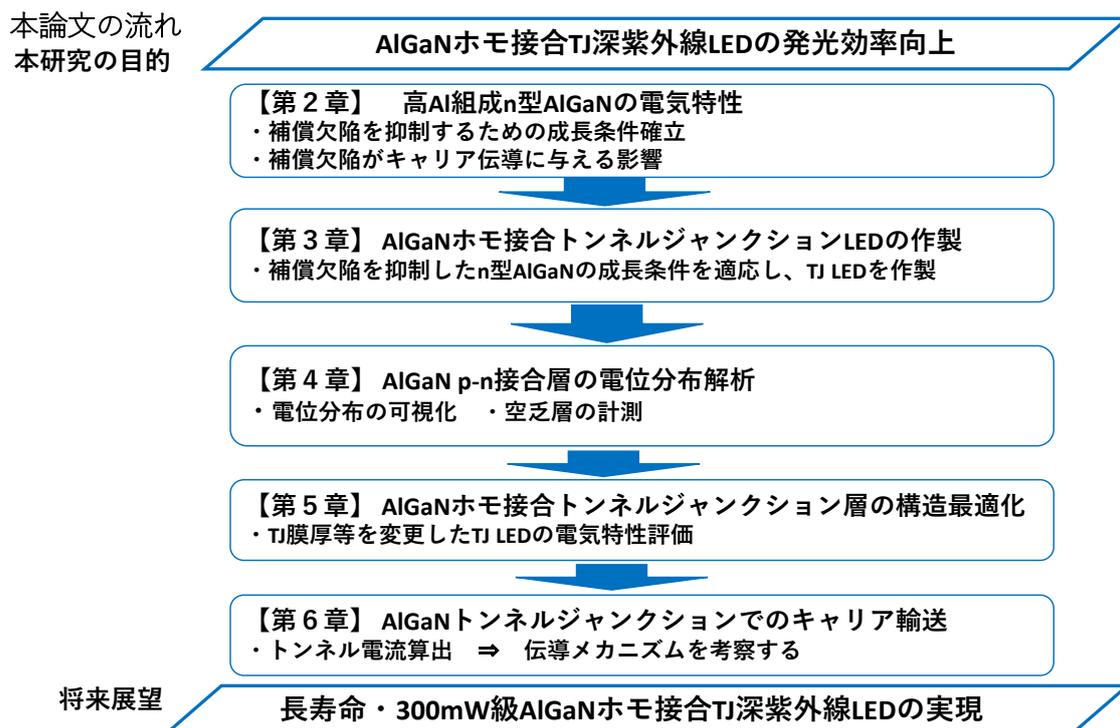


図 1-18 本論文の構成図.

## 参考文献

- 1) World Health Organization HP, Coronavirus disease (COVID-19) pandemic (<https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019>)
- 2) H. Inagaki, A. Saito, H. Sugiyama, T. Okabayashi, and S. Fujimoto, *Emerging Microbes Infect.* **9**, 1744 (2020).
- 3) Y. Saito, S. Wada, K. Nagata, H. Makino, S. Boyama, H. Miwa, S. Matsui, K. Kataoka, T. Narita and K. Horibuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 080501 (2021).
- 4) K. Oguma, S. Rattanakul, and M. Masaike, *Water Supply* **19**, 1507 (2019).
- 5) K. Oguma and S. Rattanakul, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 110502 (2021).
- 6) 厚生労働省 HP クリプトスポリジウム等対策について.  
(<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kikikanri/01a.html>)
- 7) クリプトスポリジウムによる集団下痢症－越生町集団下痢症発生事件－：埼玉県衛生部（1997）
- 8) 「水道水におけるクリプトスポリジウムの集団感染例－国内および海外の事例－」：山本徳栄ほか：化学療法の領域： **14**, 41 (1998).
- 9) Second International Congress on Light in 1932 (International 1932).
- 10) M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, *Applied Catalysis A: General* **325**, 1 (2007).
- 11) C. Decker, *Macromol. Rapid Commun*, **23**, 1067 (2002).
- 12) I. M. L. Majoie, J. M. Oldhoff, H. V. Weelden, M. L. Ertmann, M. T Bousema, V. Sigurdsson, E. F Knol, C. A F Bruijnzeel-Koomen, and M. S de Bruin-Weller, *J. Am. Acad. Dermatol* **60**, 77 (2009).
- 13) K. Va'ha'vihu, M. Ala-Houhala, M. Peric, P. Karisola, H. Kautiainen, T. Hasan, E. Snellman, H. Alenius, J. Schaubera, and T. Reunala, *British Journal of Dermatology*, **163**, 321 (2010).
- 14) A. W Norman, *Am. J. Clin. Nutr.*, **67**, 1108 (1998).
- 15) P. Lips, D. Hosking, K. Lippuner, J. M. Norquist, L. Wehren, G. Maalouf, S. Ragi-eis, and J. Chandler, *J. Internal Medicine*, **260**, 245 (2006).
- 16) A. Schwarz, R. Bhardwaj, Y. Aragane, K. Mahnke, H. Riemann, D. M. Thomas, A. Luger, and T. Schwarz, *J. Invest. Dermatology*, **104**, 922 (1995).
- 17) T. Yoshikawa, V. Rae, W. Bruins-Slot, J. den Berg, J. R. Taylor, and J. W. Streilein, *J. Invest. Dermatology*, **95**, 530 (1990).

- 
- <sup>18)</sup> J. C. Chang, S. F. Ossoff, D. C. Lobe, M. H. Dorfman, C. M. Dumais, R. G. Qualls, and J. D. Johnson, *Appl. Environ. Microbiol.*, **49**, 1361 (1985).
- <sup>19)</sup> K. Kojima, Y. Yoshida, M. Shiraiwa, Y. Awaji, A. Kanno, N. Yamamoto, and S. F. Chichibu, in 2018 European Conference on Optical Communication (ECOC) (2018).
- <sup>20)</sup> Y. Yoshida, K. Kojima, M. Shiraiwa, Y. Awaji, A. Kanno, N. Yamamoto, S. F. Chichibu, A. Hirano, and M. Ippommatsu, in 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (2019).
- <sup>21)</sup> Kneissl M and Rass J 2016 III-Nitride Ultraviolet Emitters—Technology and Applications (Berlin: Springer) (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-24100-5>)
- <sup>22)</sup> 国際連合児童基金 (UNICEF), HP: Using data to achieve the Sustainable Development Goals (SDGs) for children (<https://data.unicef.org/sdgs/>).
- <sup>23)</sup> W. Harm, “Interaction of UV radiation with molecules of biological importance,” *Biological Effects of Ultraviolet Radiation* (Cambridge University Press, New York, 1980), Chap. 3, p. 23.
- <sup>24)</sup> T. Minamikawa, T. Koma, A. Suzuki, K. Nagamatsu, T. Yasui, K. Yasutomo, and M. Nomaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 090501 (2021).
- <sup>25)</sup> Y. Muramoto, M. Kimura, and A. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 090601 (2021).
- <sup>26)</sup> Y. Morimoto, T. Sumitomo, M. Yoshioka, T. Takemura, Conference Record of the 2004 IEEE Industry Applications Conference, 2004. 39th IAS Annual Meeting.
- <sup>27)</sup> 水銀規制に向けた国際的取組「水銀に関する水俣条約」について 環境省 平成 26 年 5 月発行.
- <sup>28)</sup> Minamata Convention on Mercury, <http://www.mercuryconvention.org/>
- <sup>29)</sup> H. J. Round, *Electrical World*, **49** 309 (1907).
- <sup>30)</sup> J. A. Edmond, H. K. Calvin, and H. Carter Jr, *Physica B* **185**, 453 (1993).
- <sup>31)</sup> R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962).
- <sup>32)</sup> M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr., and G. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962).
- <sup>33)</sup> T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, and H. J. Zeigler, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 91 (1962).
- <sup>34)</sup> Nick Holonyak and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- <sup>35)</sup> K. Kobayashi, I. Hino, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 7 (1985).
- <sup>36)</sup> C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabal, and M. G. Craford, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2937 (1990).
- <sup>37)</sup> R. M. Fletcher, C. P. Kuo, T. D. Osentowski, K. H. Huang, M. G. Craford, and V. M. Robbins, *J. Elect. Materials*, **20**, 1125 (1991).

- 
- <sup>38)</sup> L. Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Phys. Rev. B* **68**, 104102 (2003).
- <sup>39)</sup> Y. Cai, L. Zhang, Q. Zeng, L. Cheng, Y. Xu, *Solid State Commun.* **141**, 262 (2007).
- <sup>40)</sup> A. Said, M. Debbichi, M. Said, *Optik* **127**, 9212 (2016).
- <sup>41)</sup> H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa and S. Yoshida: *J. Appl. Phys.* **50**, 896 (1979).
- <sup>42)</sup> B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- <sup>43)</sup> F. Bechstedt and J. Furthmuller, *J. Cryst. Growth* **246**, 315 (2002)
- <sup>44)</sup> S.-H. Wei, X. Nie, I. G. Batyrev, and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **68**, 199901 (2003).
- <sup>45)</sup> J. Wu, *J. Applied Physics* **106**, 011101 (2009).
- <sup>46)</sup> R. Kudrawiec and D. Hommel, *Appl. Phys. Rev.* **7**, 041314 (2020).
- <sup>47)</sup> III族窒化物半導体 赤崎勇 (培風館) .
- <sup>48)</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- <sup>49)</sup> H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- <sup>50)</sup> S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
- <sup>51)</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- <sup>52)</sup> Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano and T. Mukai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 354002 (2010).
- <sup>53)</sup> MA. der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. D. Carlo, *PRL* **116**, 027401 (2016).
- <sup>54)</sup> K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, and Y. Shimizu, *J. Light & Visual Environment*, **22**, 2 (1998).
- <sup>55)</sup> S. Nakamura and G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer, Berlin, 1997).
- <sup>56)</sup> Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, *J. Phys. D* **43**, 354002 (2010).
- <sup>57)</sup> C. A. Hurni et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 031101 (2015).
- <sup>58)</sup> D. Iida and K. Ohkawa, *Semicond. Sci. Technol.* **37** 013001 (2022).
- <sup>59)</sup> T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 413 (2000).
- <sup>60)</sup> S. Zhang, J. Zhang, J. Gao, X. Wang, C. Zheng, M. Zhang, X. Wu, L. Xu, J. Ding, Z. Quan, and F. Jiang, *Photon. Res.* **8** 1671 (2020).
- <sup>61)</sup> C. Zhao, T. K. Ng, R. T. ElAfandy, A. Prabaswara, G. B. Consiglio, I. A. Ajia, I. S. Roqan, B. Janjua, C. Shen, J. Eid, A. Y. Alyamani, M. M. El-Desouki, and B. S. Ooi, *Nano Lett.* **16**, 4616 (2016).
- <sup>62)</sup> H. Amano *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 503001 (2020).
- <sup>63)</sup> M. Ichikawa, S. Endo, H. Sagawa, A. Fujioka, T. Kosugi, T. Mukai, M. Uomoto, and T. Shimatsu, *ECS Transactions*, **75**, 53 (2016).
- <sup>64)</sup> J. F. Muth, J. D. Brown, M. A. L. Johnson, Z. Yu, R. M. Kolbas, J. W. Cook, Jr. and J. F. Schetzina, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G5.2 (1999).

- 
- <sup>65)</sup> T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, and H. Hirayama, *Appl. Phys. Express* **10**, 031002 (2017).
- <sup>66)</sup> M. Ichikawa, A. Fujioka, T. Kosugi, S. Endo, H. Sagawa, H. Tamaki, T. Mukai, M. Uomoto, and T. Shimatsu, *Applied Physics Express* **9**, 072101 (2016).
- <sup>67)</sup> Y. Matsukura, T. Inazu, C. Pernot, N. Shibata, M. Kushimoto, M. Deki, Y. Honda, and Hiroshi Amano, *Applied Physics Express* **14**, 084004 (2021).
- <sup>68)</sup> A. Pandey, W. J. Shin, J. Gim, R. Hovden, and Z. Mi, *Photonics Research* **8**, 331 (2020).
- <sup>69)</sup> Y. Kuwano, M. Kaga, T. Morita, K. Yamashita, K. Yagi, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JK12 (2013).
- <sup>70)</sup> T. Narita, K. Tomita, S. Yamada, and Tetsu Kachi, *Appl. Phys. Express* **12**, 011006 (2019).
- <sup>71)</sup> S.-R. Jeon, Y.-H. Song, H.-J. Jang, G. M. Yang, S. W. Hwang, and S. J. Son, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3265 (2001).
- <sup>72)</sup> T. Takeuchi, G. Hasnain, S. Corzine, M. Hueschen, R. P. Schneider, Jr., C. Kocot, M. Blomqvist, Y. Chang, D. Lefforge, M. R. Krames, L. W. Cook and S. A. Stockman, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L861 (2001).
- <sup>73)</sup> S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, F. Akyol, P. S. Park, M. Esposto, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 203502 (2010).
- <sup>74)</sup> S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 233504 (2011).
- <sup>75)</sup> S. Krishnamoorthy, F. Akyol, P. S. Park, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 113503 (2013).
- <sup>76)</sup> M. Kaga, T. Morita, Y. Kuwano, K. Yamashita, K. Yagi, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JH06 (2013).
- <sup>77)</sup> D. Minamikawa, M. Ino, S. Kawai, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, *Phys. Status Solidi B* **252**, 1127 (2015).
- <sup>78)</sup> D. Takasuka, Y. Akatsuka, M. Ino, N. Koide, Tetsuya Takeuchi, M. Iwaya, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Express* **9**, 081005 (2016).
- <sup>79)</sup> Y. Akatsuka, S. Iwayama, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Express* **12**, 025502 (2019).
- <sup>80)</sup> K. Mori, K. Takeda, T. Kusafuka, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FL03 (2016).
- <sup>81)</sup> UV Craftory Co, Ltd, Japan Patent 236690 (2010).
- <sup>82)</sup> S. Lee, D. Han, Y. Lee, K. Choi, J. Oh, H. Jeong, T. Seong, and H. Amano, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** 065016 (2020).
- <sup>83)</sup> T. Inazu, S. Fukahori, C. Pernot, M. H. Kim, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Yamaguchi, Y. Honda, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn.*

- 
- J. Appl. Phys. **50**, 122101 (2011).
- <sup>84)</sup> Y. J. Sung, M. S. Kim, H. Kim, S. Choi, Y. H. Kim, M. H. Jung, R. J. Choi, Y. T. Moon, J. T. Oh, H. H. Jeong, and G. Y. Yeom, *Optics Express* **27**, 29930 (2019).
- <sup>85)</sup> S. Y. Lee, D. S. Han, Y. G. Lee, K. K. Choi, J. T. Oh, H. H. Jeong, T. Y. Seong, and H. Amano, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9**, 065016 (2020).
- <sup>86)</sup> C. Kuhn, L. Sulmoni, M. Guttmann, J. Glaab, N. Susilo, T. Wernicke, M. Weyers, and M. Kneissl, *Photonics Res.* **7**, B7 (2019).
- <sup>87)</sup> Y. Zhang, Z. J. Eddine, F. Akyol, S. Bajaj, J. M. Johnson, G. Calderon, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, J. Hwang, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 071107 (2018).
- <sup>88)</sup> A. Pandey, W. J. Shin, J. Gim, R. Hovden, and Z. Mi, *Photonics Res.* **8**, 331 (2020).
- <sup>89)</sup> V. Fan Arcara, B. Damilano, G. Feuillet, S. Vézian, K. Ayadi, S. Chenot, and J. Y. Duboz, *J. Appl. Phys.* **126**, 224503 (2019).
- <sup>90)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 121102 (2016).
- <sup>91)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, J. M. Johnson, F. Akyol, A. Allerman, M. W. Moseley, A. Armstrong, J. Hwang, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 141103 (2015).
- <sup>92)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, S. Bajaj, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 201102 (2017).
- <sup>93)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 191105 (2016).
- <sup>94)</sup> I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).
- <sup>95)</sup> 徳永 裕樹, 生方 英徳, 矢野 良樹, 山岡 優哉, 田淵 俊哉, 山口 晃, 植松 邦全, 内山 康右, 松本 功, *大陽日酸技報*, **31**, 21 (2012).
- <sup>96)</sup> A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, S. J. Pearton, F. Ren, B. Theys, F. Jomard, Z. Teukam, V. A. Dmitriev, A. E. Nikolaev, A. S. Usikov, and I. P. Nikitina, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1834 (2001).
- <sup>97)</sup> S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **68**, 235203 (2003).
- <sup>98)</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, M. Senoh, N. Iwasa, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139 (1992).
- <sup>99)</sup> A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, S. J. Pearton, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1834 (2001).
- <sup>100)</sup> S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **68**, 235203 (2003).
- <sup>101)</sup> T. Narita, K. Tomita, S. Yamada, and T. Kachi, *Applied Physics Express* **12**, 011006 (2019).
- <sup>102)</sup> M. Katsuragawa, S. Sota, M. Komori, C. Anbe, T. Takeuchi, H. Sakai, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 528 (1998).
- <sup>103)</sup> C. Stampfl, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Mater. Sci. Eng., B* **59**, 253 (1999).

- 
- <sup>104)</sup> C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- <sup>105)</sup> M. L. Nakarmi, K. H. Kim, M. Khizar, Z. Y. Fan, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 092108 (2005).
- <sup>106)</sup> M. L. Nakarmi, N. Nepal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 091903 (2009).
- <sup>107)</sup> S. R. Jeon, Z. Ren, G. Cui, J. Su, M. Gherasimova, J. Han, H. K. Cho, and L. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082107 (2005).
- <sup>108)</sup> B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, R. Kirste, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, Z. Sitar, R. Collazo, and D. L. Irving, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 161901 (2013).
- <sup>109)</sup> C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- <sup>110)</sup> P. Reddy, Z. Bryan, I. Bryan, J. H. Kim, S. Washiyama, R. Kirste, S. Mita, J. Tweedie, D. L. Irving, Z. Sitar, and R. Collazo, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 032102 (2020).
- <sup>111)</sup> T. Kinoshita, T. Obata, H. Yanagi, and S. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012105 (2013).
- <sup>112)</sup> C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **55**, 12995 (1997).
- <sup>113)</sup> L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **89**, 085204 (2014).
- <sup>114)</sup> N. T. Son, M. Bickermann, and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 092104 (2011).
- <sup>115)</sup> M. L. Nakarmi, K. H. Kim, K. Zhu, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3769 (2004).
- <sup>116)</sup> Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Nature* **441**, 325 (2006).
- <sup>117)</sup> Y. Taniyasu, M. Kasu, and N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1255 (2002).
- <sup>118)</sup> R. Collazo, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, R. Dalmau, and Z. Sitar, *Phys. Status Solidi C* **8**, 2031 (2011).
- <sup>119)</sup> R. Zeisel, M. Bayerl, S. Goennenwein, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Brandt, and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* **61**, R16283 (2000).
- <sup>120)</sup> S. Goennenwein, R. Zeisel, O. Ambacher, M. Brandt, M. Stutzmann, and S. Baldovino, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2396 (2001).
- <sup>121)</sup> S. F. Chichibu, H. Miyake, Y. Ishikawa, M. Tashiro, T. Ohtomo, K. Furusawa, K. Hazu, K. Hiramatsu, and A. Uedono, *J. Appl. Phys.* **113**, 213506 (2013).
- <sup>122)</sup> I. Bryan, Z. Bryan, S. Washiyama, P. Reddy, B. Gaddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, M. Bobea, J. Tweedie, S. Mita, D. Irving, R. Collazo, and Z. Sitar, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 062102 (2018).
- <sup>123)</sup> K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222108 (2005).
- <sup>124)</sup> N. Nepal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092107 (2006).
- <sup>125)</sup> A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory, and S. Porowski,

---

Phys. Rev. B **83**, 165206 (2011).

<sup>126)</sup> S. Washiyama, P. Reddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, P. Bagheri, A. Klump, R. Kirste, J. Tweedie, S. Mita, Z. Sitar, and R. Collazo, J. Appl. Phys. **127**, 105702 (2020).

<sup>127)</sup> S. Bharadwaj, S. M. Islam, K. Nomoto, V. Protasenko, A. Chaney, H. Xing, and D. Jena, Appl. Phys. Lett. **114**, 113501 (2019).

## 第2章 高 Al 組成 n 型 AlGaN の電気特性

---

### 2-1 緒言

AlGaN ホモ接合 TJLED の動作電圧低減のためには、TJ 層の空乏層幅を縮小させ、キャリアの注入効率を向上させる必要がある。そのために、TJ 層へ Si, 及び Mg を高濃度ドーピングし、縮退バンドを形成させる。しかし、1-9-2 節で述べたように、高 Si ドーピングした高 Al 組成 n 型 AlGaN は、 $V_{III}-Si$  の複合欠陥などの自己補償欠陥の影響を受け、抵抗率が高くなる。現状、自己補償欠陥を抑制するための n 型 AlGaN の成長技術は、報告例が少なく、未確立である。よって、n 型 AlGaN の電気特性を制御するために、成長条件と自己補償欠陥の形成との関係を理解することが必要である。

本章では、様々な条件で成長させた Al 組成 62 % の n 型 AlGaN の電気特性、及び光学特性を評価し、n 型 AlGaN の自己補償欠陥を抑制し、抵抗率の低減を試みた。更に、各成長条件における自己補償欠陥が n 型 AlGaN の電気特性に与える影響について解明する。次に、同一試料を用いて、高 Al 組成 n 型 AlGaN の抵抗率、電子濃度、及び移動度の温度特性について評価し、高 Al 組成 n 型 AlGaN の縮退リミットを決定する。また、 $V_{III}-Si$  の複合欠陥などの自己補償欠陥が、縮退伝導に与える影響について考察する。高 Al 組成 n 型 AlGaN の電気特性における課題と解決策を、表 2-1 にまとめる。

表 2-1 高 Al 組成 n 型 AlGaN の電気特性における課題と解決策

課題	解決策 (実施事項)
V <sub>III</sub> -Si の複合欠陥によるキャリア自己補償	n 型 AlGaN の成長条件と電気特性の関係を解明する
高 Al 組成 n 型 AlGaN の縮退リミットが未解明	n 型 AlGaN の温度特性を評価・解析
V <sub>III</sub> -Si の複合欠陥が縮退伝導に与える影響	⇒ 縮退リミットを決定する

## 2-2 高 Al 組成 n 型 AlGaN の試料構造と評価方法

### 2-2-1 n 型 AlGaN の電気特性, 及び光学特性に関する評価試料

本実験で用いた n 型 AlGaN の試料構造を図 2-1 に示す。AlN 下地層は、サファイアの m 軸方向に 0.35° のオフ角を有する c 面サファイア基板の上に、水素キャリアガスで、サーマルクリーニング<sup>1)</sup>を行った後、低温(low-temperature: LT) AlN を成長温度 1200 °C で 300 nm, 高温(high-temperature: HT) AlN を 1400 °C で、3 μm 成長した。この LT AlN は、結晶表面の凹凸を形成し、ボイドを誘発させることで、意図的に応力緩和させ、クラック発生を抑制させている<sup>2,3)</sup>。次に、n 型 AlGaN は、この AlN テンプレート上に、様々な成長条件で 1.3 μm 成長させた。それらの Al 組成は、X線回折(X-ray Diffraction: XRD)装置の逆格子空間マッピング(Reciprocal space mapping : RSM)法を用いて算出し、62±2%であった。AlN テンプレートの転位密度は、X線ロックアップカーブ(X-ray Curve: XRC)法<sup>4)</sup>より、螺旋転位が  $9 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , 刃状転位が  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、各々の成長条件で作製した n 型 AlGaN の転位密度は、Si 濃度には依存せず、すべての試料の

転位密度は、螺旋転位成分が  $9 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、刃状転位成分が  $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。

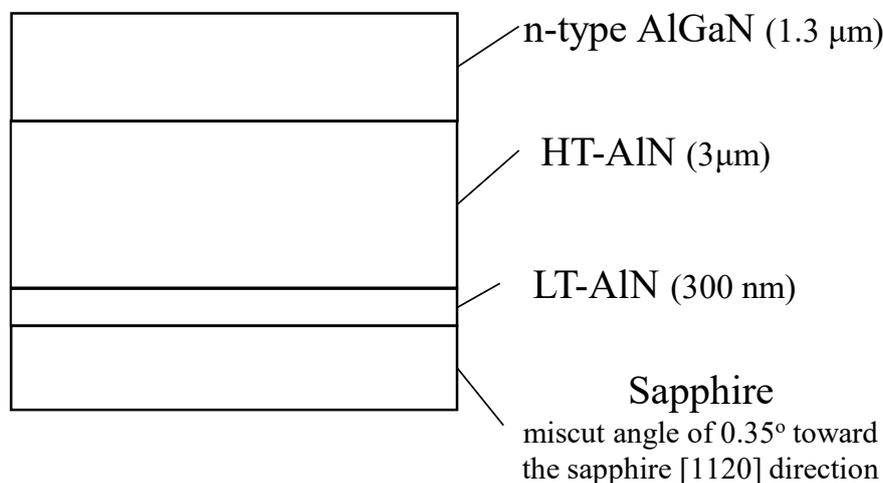


図 2-1 Al 組成 62 % n 型 AlGaN の積層構造.

### 2-2-2 n 型 AlGaN の電気特性, 及び光学特性の評価方法

n 型 AlGaN の抵抗率, 電子濃度, 及び電子移動度を, van-der-Pauw 法による, 30–300 K の温度範囲でホール効果により測定した. ここで,  $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$  四角のホール素子の 4 つ角に直径 0.6 mm の Ti/Al/Ni 電極を形成した. 電極の熱処理は, 窒素雰囲気中  $700^\circ\text{C}$  で行った. Si, C, O の不純物濃度は, 二次イオン質量分析(二次イオン質量分析法: SIMS)法の 1 つの手法である Point by point Corrected SIMS( P-COR SIMS)法を用いて測定した. 本検討で用いた試料の O 濃度は, 検出限界である  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以下であった. n 型 AlGaN の光学特性は, カソードルミネッセンス(cathodoluminescence: CL)法を用いて測定を行った. CL 測定中の電子加速電圧とプローブ電流は, それぞれ 5 kV と 1 nA で実施した. 実効ドナー濃度( $N_d$ )は, 電気化学的静電容量–電圧(electrochemical capacitance–voltage:

C-V測定を用いて、電解質として 0.1 mol/l の水酸化ナトリウム液を使って測定した<sup>9)</sup>。AlGaN 表面上の電解質のコンタクト面積は、0.1 cm<sup>2</sup>とした。

### 2-3 n型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の伝導特性

#### 2-3-1 n型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N に関する電気特性評価

本項では、様々な成長条件で作製したn型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性についてまとめる。作製した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の各成長条件の範囲を表 2-2 に示す。他研究機関より報告されている値と、今回作製した試料の値を含む、n 型 AlGaN の抵抗率における Al 組成依存性を図 2-2 に示す<sup>6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20)</sup>。本研究で作製した試料は、Al 組成 60±5%の領域で最も低い抵抗率が得られた。この n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の最も低い抵抗率は、Si 濃度が 3.2×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> で、6.6×10<sup>-3</sup> Ωcm であった。

表 2-2 作製した n 型 AlGaN の各成長条件の範囲。

Growth parameters of n-type AlGaN	
Growth temperature (°C)	1010 — 1170
Growth pressure (mbar)	50
V/III ratio	1100 — 3200
Growth rate (μm/h)	1.0
Si concentration (×10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	0.2 — 6.0

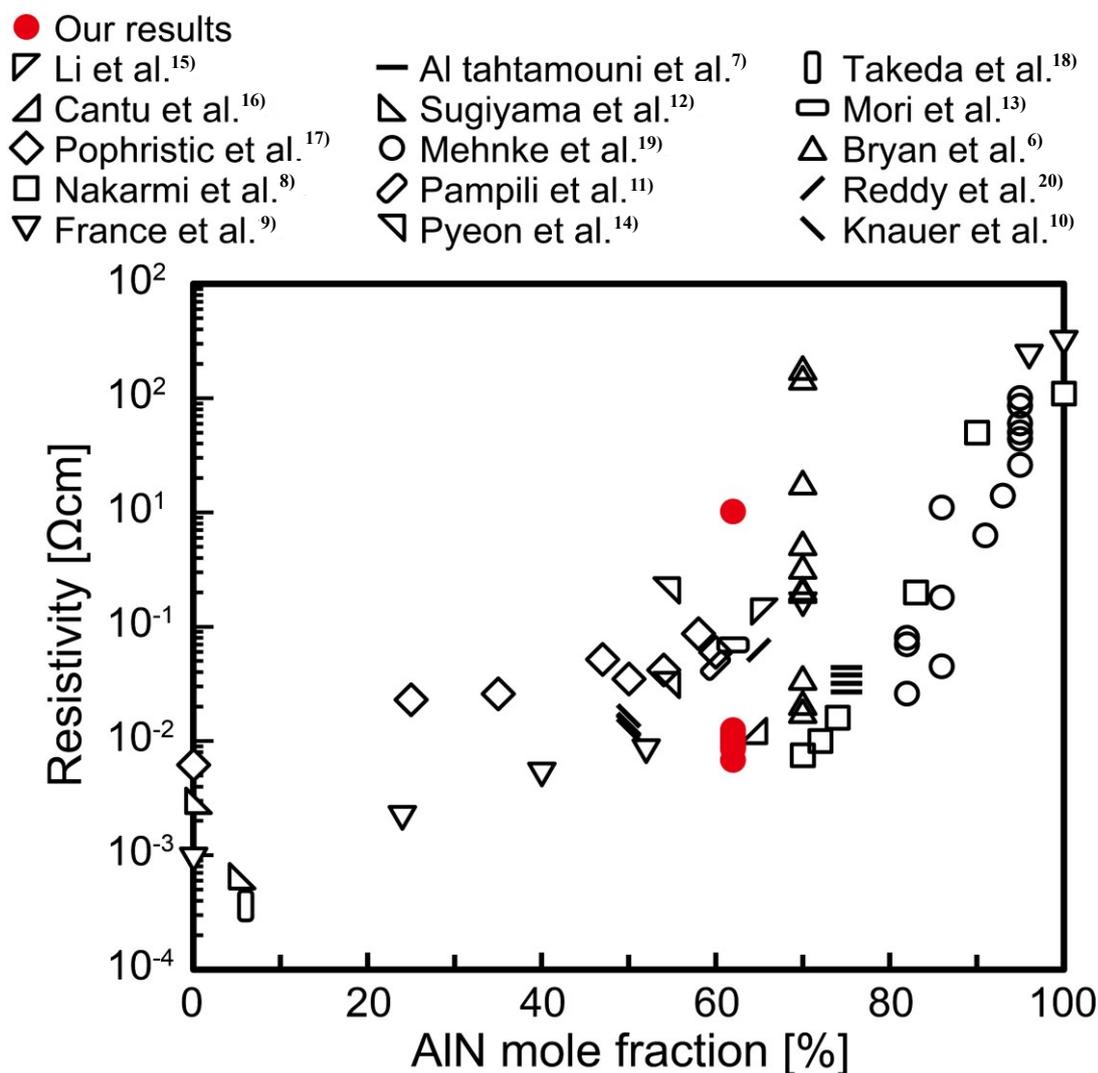


図 2-2 報告されている n 型 AlGaN の抵抗率の Al 組成依存性. 他研究機関から報告されている値は、白抜きプロット、本章で作製した n 型 AlGaN の測定値は、赤塗りつぶしプロット (●) で示す.

作製したすべての n 型  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の抵抗率, キャリア濃度, 及び移動度を図 2-3(a), (b), 及び(c)にそれぞれ示す. 図 2-3 (a)は Si 濃度を変化したときの n 型  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の抵抗率を示している. n 型 AlGaN の抵抗率は, Si 濃度を  $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  まで増加させる

と顕著に減少しているのがわかる。一方で、Si が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の範囲で、Si のドーピング濃度を増加させると、抵抗率は急激に増加した。この抵抗率の増加は、従来の報告事例<sup>6)</sup>から、 $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥による自己補償である可能性が高い。白抜き矢印(⇨)の測定点の試料は、その他の試料と比べて低い Si 濃度で、抵抗率の急激な増大が確認されている。この試料の成長温度は、 $1170 \text{ }^\circ\text{C}$  の高温成長であり、 $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥の形成が他の試料と比べて、低い Si 濃度でも、形成されている可能性が考えられる。

図 2-3 (b)と(c)は、それぞれ室温でのキャリア濃度と移動度の Si 濃度依存性を示す。最も高い Si のイオン化率は、Si 濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のとき、97 %であった。Si が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下の低ドーピング領域では、キャリア濃度は、大部分の試料で キャリア濃度 : Si 濃度 = 1 : 1 の線形関係を示した。つまり、Si 濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  まではキャリアの補償が無視できるほど小さいことを示している。また、黒矢印 (➡) の試料のカーボン (Carbon: C)濃度は、 $4.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、Si 濃度と近い値であった。この試料は、 $1010 \text{ }^\circ\text{C}$  の低温成長であるため、C を高濃度に取り込んだと考えられる。一方、その他の試料の C 濃度は、高くても Si 濃度の 40 %以下であった。黒矢印 (➡) の試料のキャリア濃度は、 $9.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と Si 濃度よりも低く、N サイトの C (carbon on nitrogen site:  $C_N$ )による電子の補償が引き起こされている可能性がある。このため、黒矢印 (➡) で示した試料は、キャリア濃度 : Si 濃度 = 1 : 1 の線形関係から外れたと考えられる。また、この試料は、 $C_N$ による不純物散乱の影響を受け、非常に低い移動度であった。この挙動は、Kaess らにより、カーボン原子によるイオン化不純物散乱による移動度の低下と報告されている<sup>21)</sup>。更に、Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の範囲では、キャリア濃度が、Si 濃度に対して2桁程度低下した。移動度は、Si 濃度の増加と共にイオン化不純物散乱の影響を受け低下し、Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の範囲ではより低下する傾向であった。

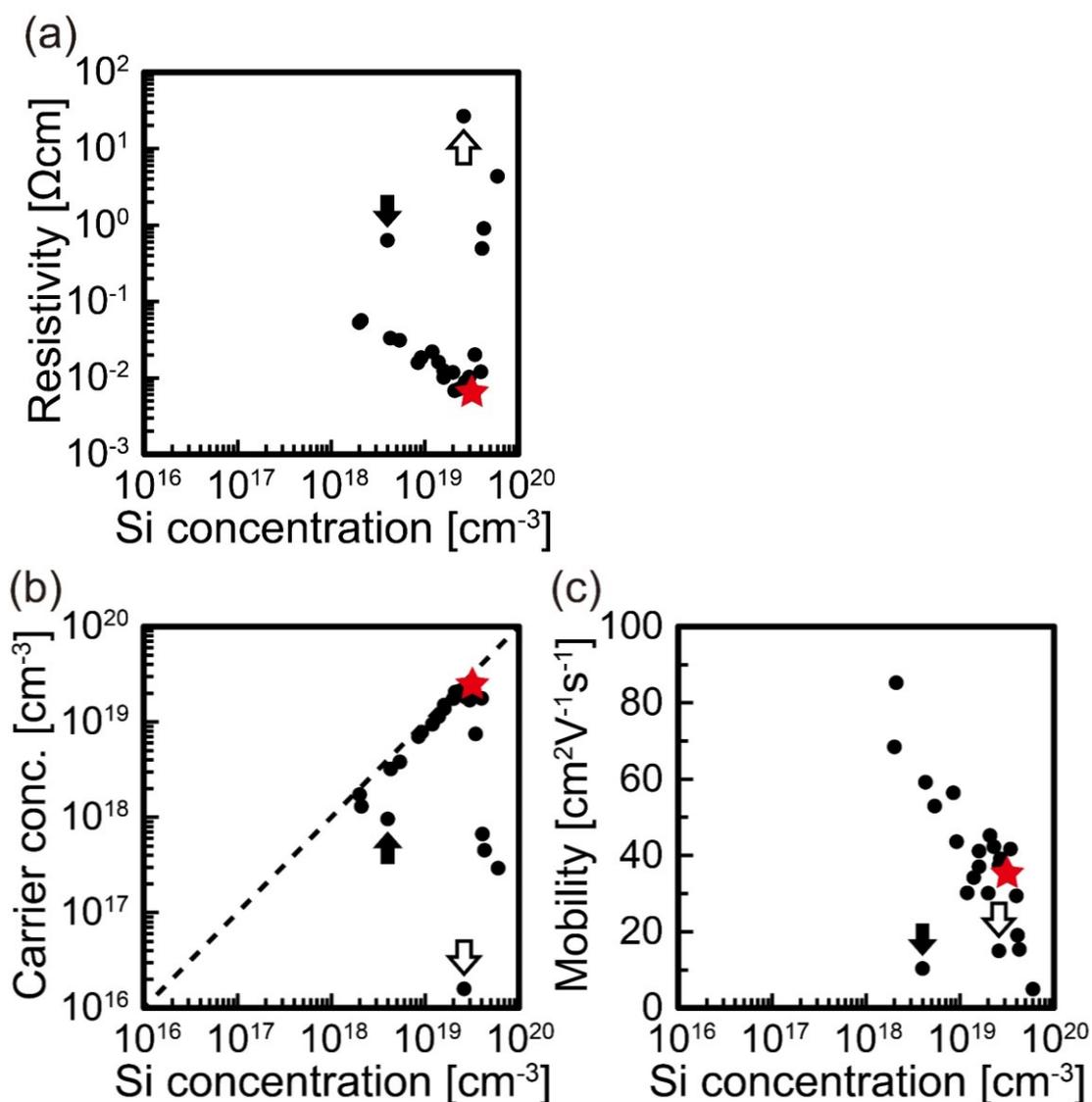


図 2-3 n 型  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の(a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度に対する Si 濃度依存性. 赤色星 (★) の測定点は,  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の中で最も抵抗率の低い値を示す. 白抜き(⇨)の測定点は, C 濃度が Si 濃度に比べて無視できるほど低いため, 強い自己補償効果をもった試料である. 黒矢印 (→) の試料は, 低温成長であり, C 濃度が Si 濃度に近い値であった試料であった. 白抜き矢印 (⇨) の試料は, 高温成長であり, その他の試料よりも低い Si 濃度でも,  $\text{V}_{\text{III}}-\text{nSi}$  の複合欠陥を形成した可能性がある.

n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性を成長条件(成長温度, V/III 比)毎にわけ, 図 2-4 及び図 2-5 に示す. 図 2-4 は, 成長温度を変化させて成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の各電気特性に対する Si 濃度依存性を示している. 高温成長した試料ほど高 Si ドーピングすると, 抵抗率は高抵抗化し, キャリア濃度の低下及び移動度の低下が顕著であった.

図 2-5 は, V/III 比を変えて成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の各電気特性に対する Si 濃度依存性を示している. V/III 比が 1600, Si 濃度が  $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のとき, n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の抵抗率は,  $6.6 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  と最も低い値を示した. しかし, n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性は, Si 濃度に対する依存性が最も強く, 成長条件の違いによる電気特性の変化を理解するためには, 光学特性評価を用いて, 欠陥準位に起因する発光とそれらの電気特性を比較することが必要である.

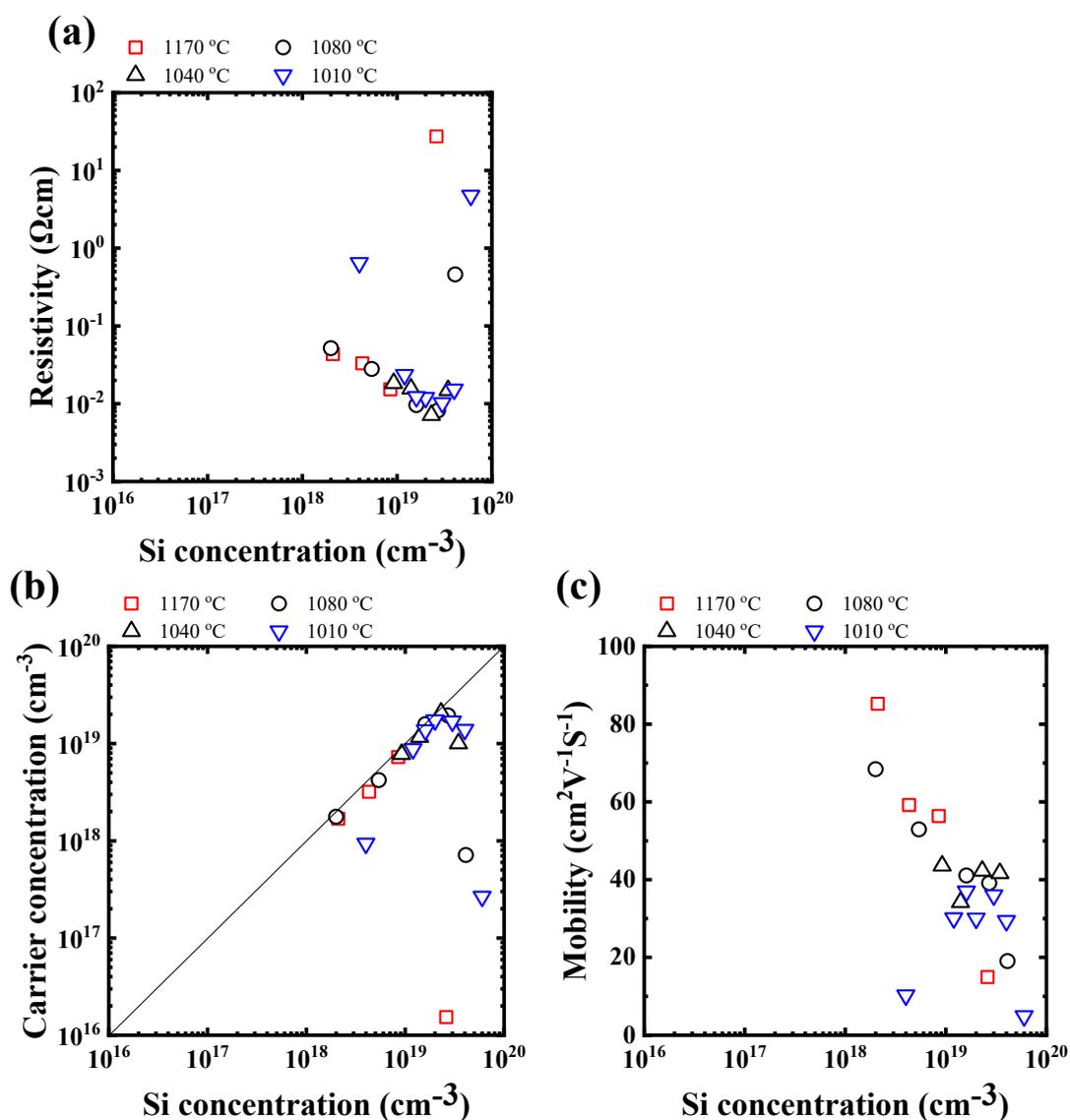


図 2-4 様々な成長温度で成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の(a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度に対する Si 濃度依存性. 成長温度は, 1010 °C, 1040 °C, 1080 °C, 1170 °C の試料を作製した. すべての試料は, V/III 比 1100 で固定して作製した.

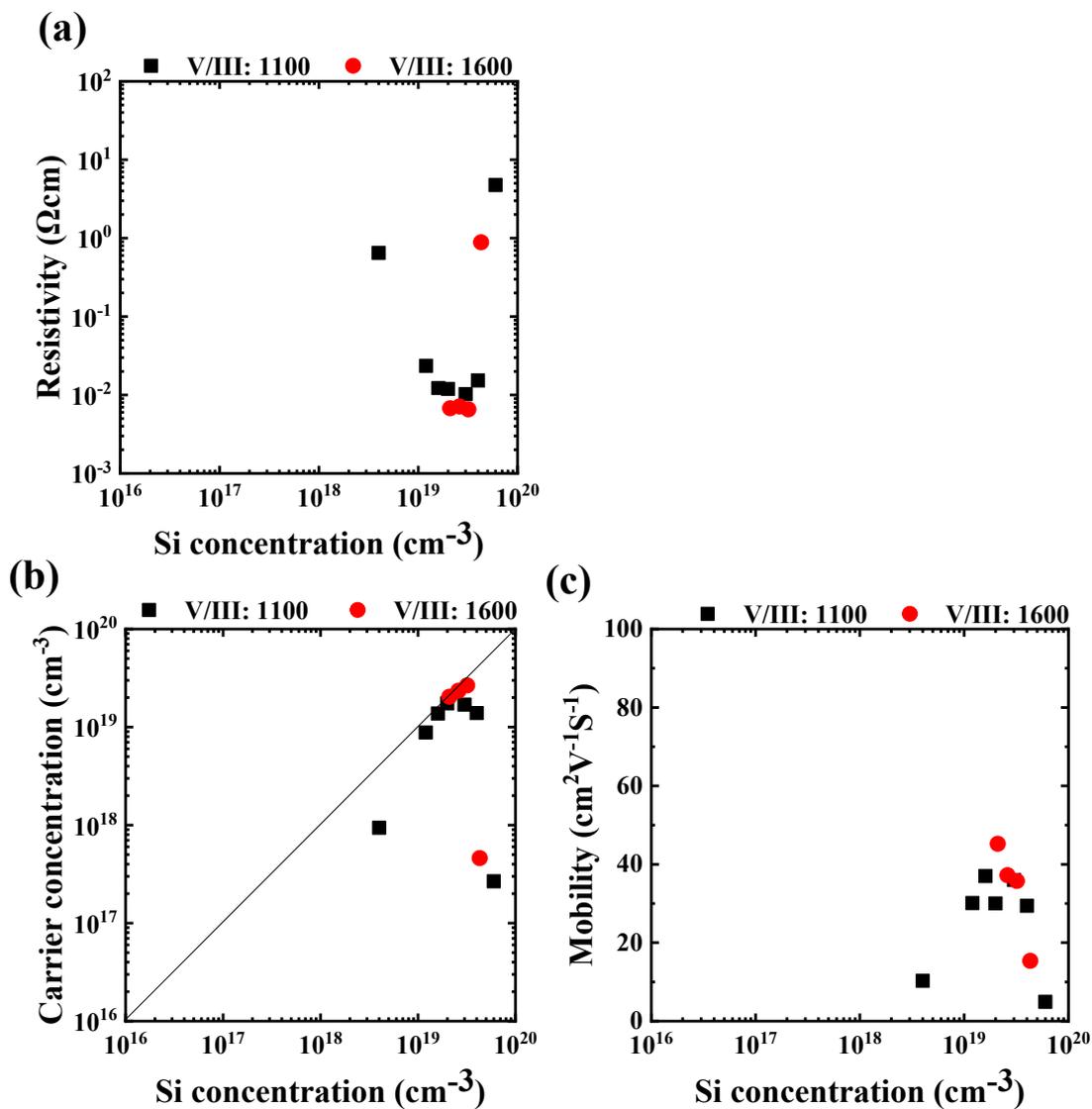


図 2-5 V/III 比を変えて成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の(a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度に対する Si 濃度依存性. V/III 比は, 1100 と 1600 の試料を作製した. すべての試料は, 成長温度を 1010 °C で固定して作製した.

2-3-2 n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N に関する光学特性評価

n 型 AlGa<sub>N</sub> の低い抵抗率が得られた試料は、1-9-2 項で述べたように、高濃度 Si ドーピングされ、かつ、V<sub>III</sub>-nSi (n=1, 2, or 3) の複合体による自己補償を抑制されていると考えられる。本項では、成長条件パラメータが補償欠陥の形成に与える影響を解明するため、各成長条件における n 型 AlGa<sub>N</sub> の光学特性と成長条件パラメータを比較した。加えて、各成長条件での光学特性と電気特性を比較する。

図 2-6 に、(a) Si 濃度、(b) V/III 比、(c) 成長温度をそれぞれ変化させて作製した n 型 AlGa<sub>N</sub> の CL スペクトルを示す。これらの CL スペクトルは、Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の光学バンドギャップ 4.8–4.9 eV のエネルギーのバンド端付近 (the near band edge: NBE) からの発光<sup>10)</sup>と、3.2 eV と 2.4 eV の 2 つのブロードなバンド発光から構成されていた。これらの 3.2 eV と 2.4 eV のバンド発光は、Bryan らにより、それぞれ C<sub>N</sub> と V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥に起因すると明らかにされている<sup>9)</sup>。NBE と C<sub>N</sub> のバンド発光は、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  より低い Si 濃度のすべての n 型 AlGa<sub>N</sub> で支配的であった。このドーピング濃度以上の範囲で、V<sub>III</sub>-Si の複合欠陥による 2.4 eV のバンド発光は、Si 濃度の増加と共に急激に増加した。また、NBE と 3.2 eV の発光バンドは同時に減少した。2.4 eV のバンド発光の急激な増加は、図 2-6 (a) に示すように、高 Si ドーピングした際の抵抗率の増加と相関があり、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥によるキャリアの自己補償の増加を示していると解釈できる。この傾向は、Bryan らの報告結果とも一致している<sup>9)</sup>。

次に、Si を  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ドープした試料について、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥に起因する 2.4 eV バンドに対する V/III 比と成長温度の影響について述べる。2.4 eV バンドの発光は、図 2-6 (b)、及び、図 2-6 (c) に示すように、V/III 比がより高い、及び成長温度がより高いときに増大した。

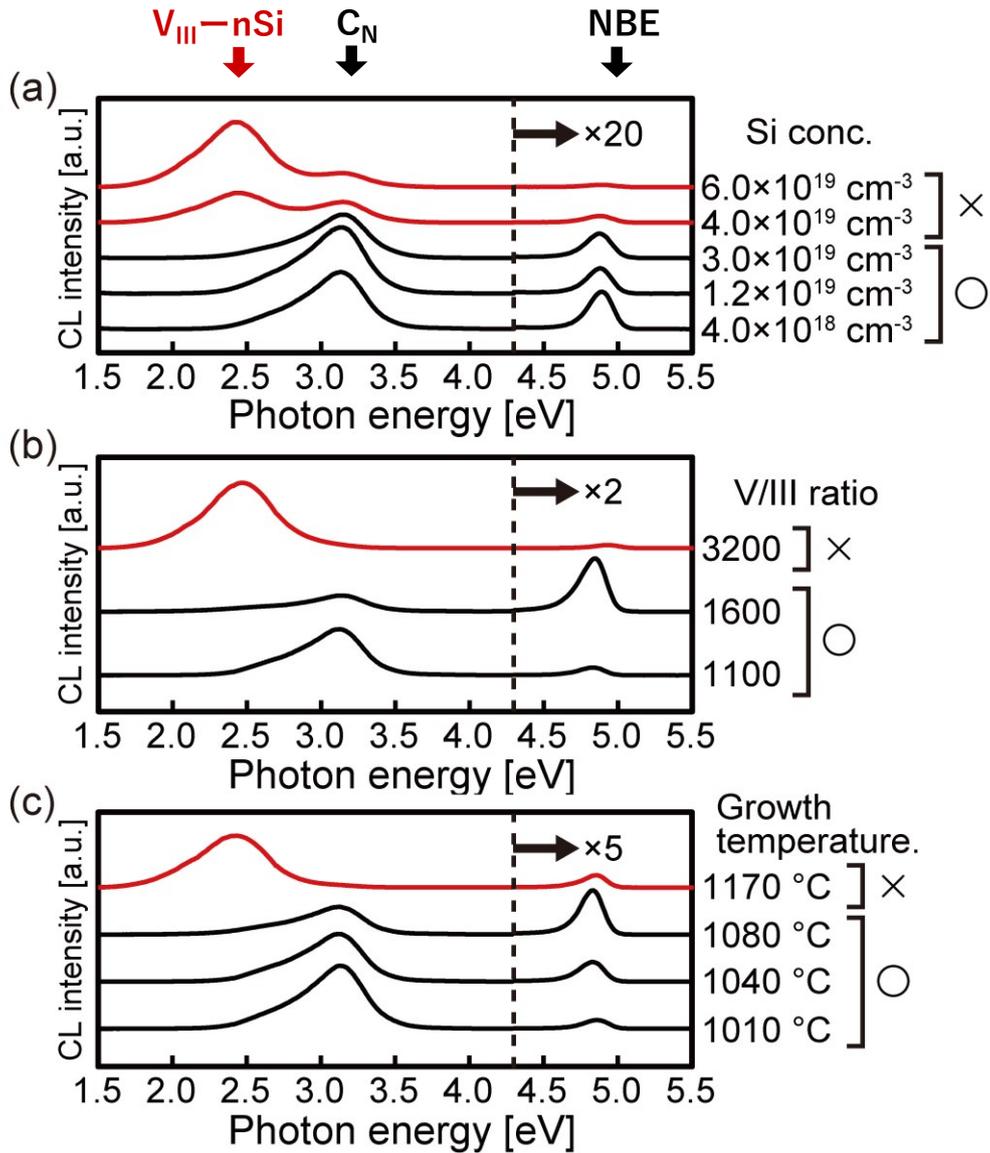


図 2-6 (a) 様々な Si のドーピング濃度, (b) 様々な V/III 比, 及び(c) 様々な成長温度で成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の CL スペクトル. ここで, 示した成長温度は, 熱電対によって, ヒーターの近くで測定された値である. 図 2-6 (a) の試料は, 1010 °C で 1600 の V/III 比で成長した. 図 2-6 (b) および (c) の試料は, Si 濃度が, おおよそ 2 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> であった. 図 2-6 (b) の試料は, 1040 °C で成長し, 図 2-6 (c) の試料は, V/III 比が 1100 で成長した. 破線は, CL スペクトルの規格化の境界である. 破線の右側のスペクトルは, 図内の数値の倍率に拡大している.

図 2-6 (b)に V/III を変化させて成長した n 型 AlGaIn の CL スペクトルを示す. V/III 比の増加と共に, 3.2 eV のバンドの発光は, 減少傾向があることがわかる. しかし, V/III 比を 3200 にして成長した n 型 AlGaIn は 3.2 eV バンドの発光が抑制されているが, 2.4 eV のバンド発光は高いことがわかる. V/III 比が 1600 にして成長した n 型 AlGaIn は, NBE からの発光は増加し, 3.2 eV と 2.4 eV の両方のバンド発光が抑制された. V/III 比 1600 で成長した n 型 AlGaIn は, 最も低い抵抗率であった. V/III 比を変化させて成長した n 型 AlGaIn のキャリア濃度, 移動度, 及び C 濃度を図 2-7 に示す. C 濃度は, V/III 比を高くすると減少した. これは, 図 2-6 (b)に示した 3.2 eV バンド発光強度の減少と一致する. V/III 比が 1600 までで成長した n 型 AlGaIn のキャリア濃度は増加した. しかし, V/III 比が 3200 で成長した n 型 AlGaIn のキャリア濃度は  $V_{III}-nSi$  の複合欠陥による自己補償によってわずかに低下した. 高 Al 組成 n 型 AlGaIn には最適な V/III 比が存在することが明らかになった.

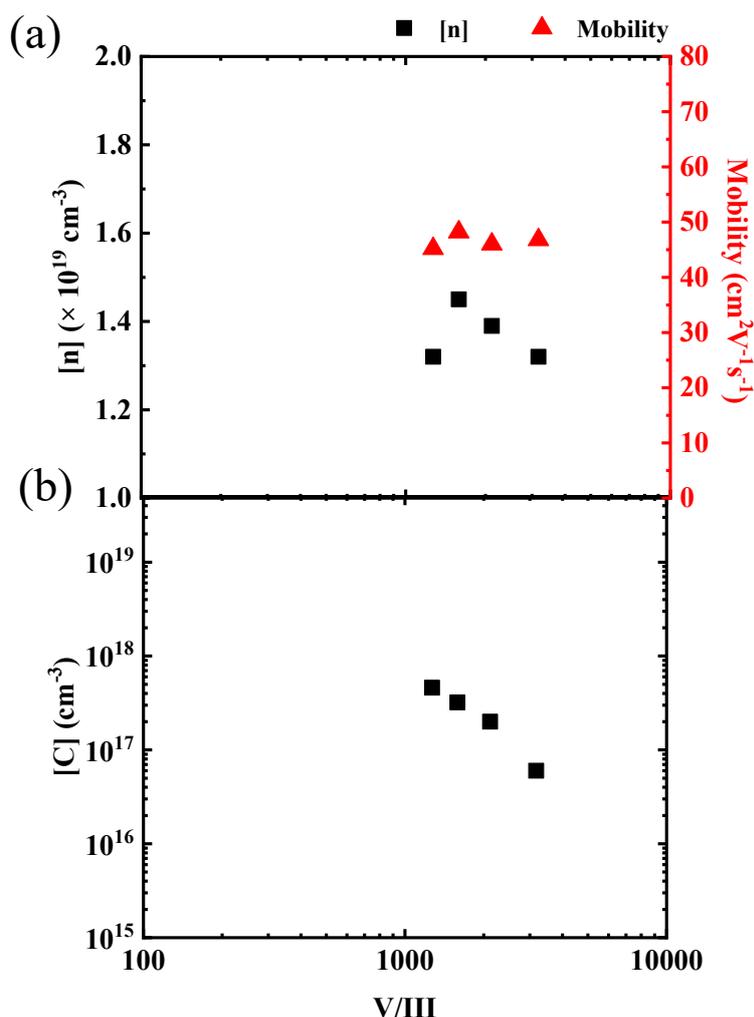


図 2-7 n 型 Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N の(a) キャリア濃度, 移動度, 及び(b) C 濃度に対する V/III 比依存性.

次に, n 型 AlGaN の電気特性と成長温度の関係について述べる. 図 2-3 (b)と(c)の白抜き矢印(⇨)で示す試料, 及び図 2-8 に示す黒矢印(⇨)で示す試料は, 1170 °C で高温成長している. n 型 AlGaN の成長温度が高いため, Si 濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料では 2.4 eV バンド発光が増加し, V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥が増加していることがわかる. 1170 °C で成長した n 型 AlGaN のキャリア濃度と移動度は, V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥が増加に伴い, 共に減少した. つまり, n 型 AlGaN の高温成長は, C の取込みを抑制することができる

が、 $V_{III}-nSi$ の複合欠陥の形成を促進させるため、低抵抗、かつ、高キャリア濃度が得られない。n型AlGaNの電気特性を制御するためには、Siドーピング濃度に対して最適な成長温度にする必要があることがわかった。

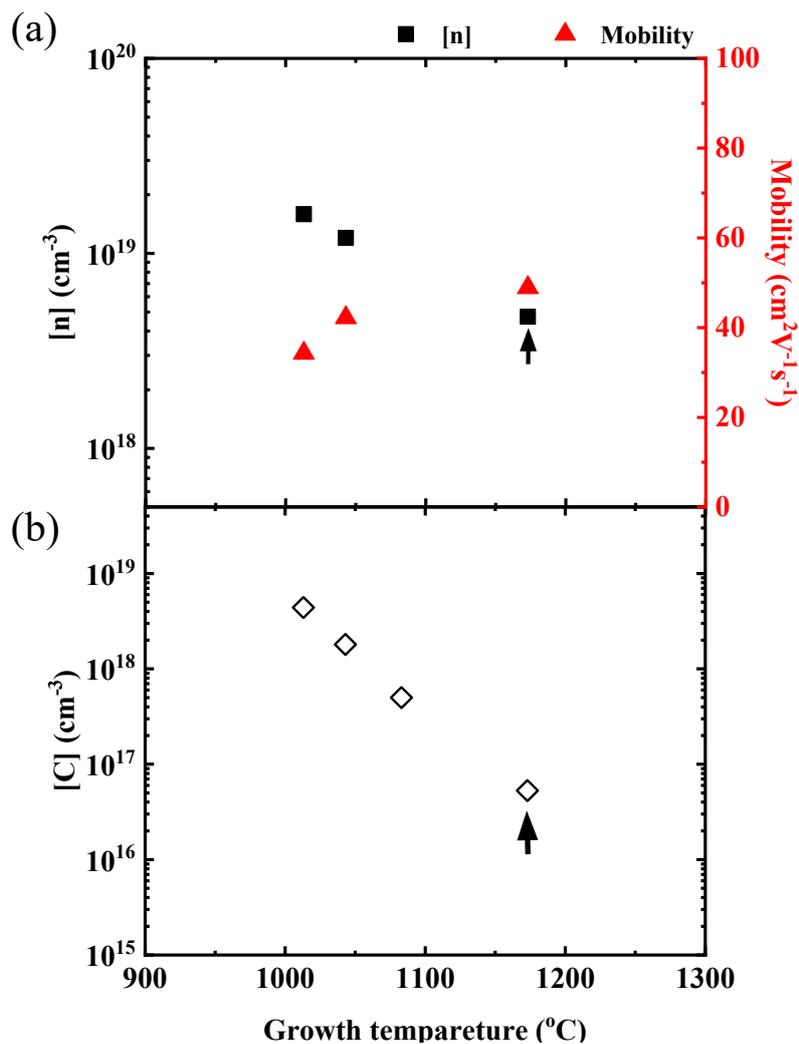


図 2-8 n型 $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ の(a) キャリア濃度, 移動度, 及び(b) C濃度に対する成長温度依存性. 黒矢印の試料(成長温度: 1170 °C)は, Al気相比を変更し,  $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$ を作製している.

n 型 AlGaIn の各成長条件に対する  $V_{III-nSi}$  の複合欠陥と  $C_N$  の形成について考察する。 $V_{III-nSi}$  の複合欠陥と  $C_N$  の形成は、化学ポテンシャル制御(chemical potential control: CPC)と各成長条件に関連した  $V_{III-nSi}$  と  $C_N$  の形成エネルギーから予測できると報告されている<sup>22)</sup>。(a) N, (b)  $C_N$  及び(c)  $V_{III}$  の化学ポテンシャルに対する V/III 比と III 族供給量依存性を図 2-9 に示す。ここで、 $V_{III-nSi}$  の形成は  $V_{III}$  の化学ポテンシャルに依存する。V/III 比が高い場合  $C_N$  の形成エネルギーは高くなり、 $V_{III}$  の形成エネルギーは低下している。また、成長温度が高い場合 N リッチになるため、V/III 比が高い場合と同様に  $C_N$  の形成エネルギーは高くなり、 $V_{III}$  の形成エネルギーは低下する<sup>22,23)</sup>。上記の n 型 AlGaIn の成長条件(V/III 比, 温度)と  $V_{III-nSi}$  と  $C_N$  の形成エネルギーの関係を表 2-3 にまとめる。図 2-9 で示した  $V_{III-nSi}$  の複合欠陥と  $C_N$  の形成エネルギーの変化は、本項で得られた結果と一致する。つまり、 $V_{III-nSi}$  の複合欠陥と  $C_N$  の形成エネルギーが成長条件に依存するため、n 型 AlGaIn の電気特性が変化したと考えられる。

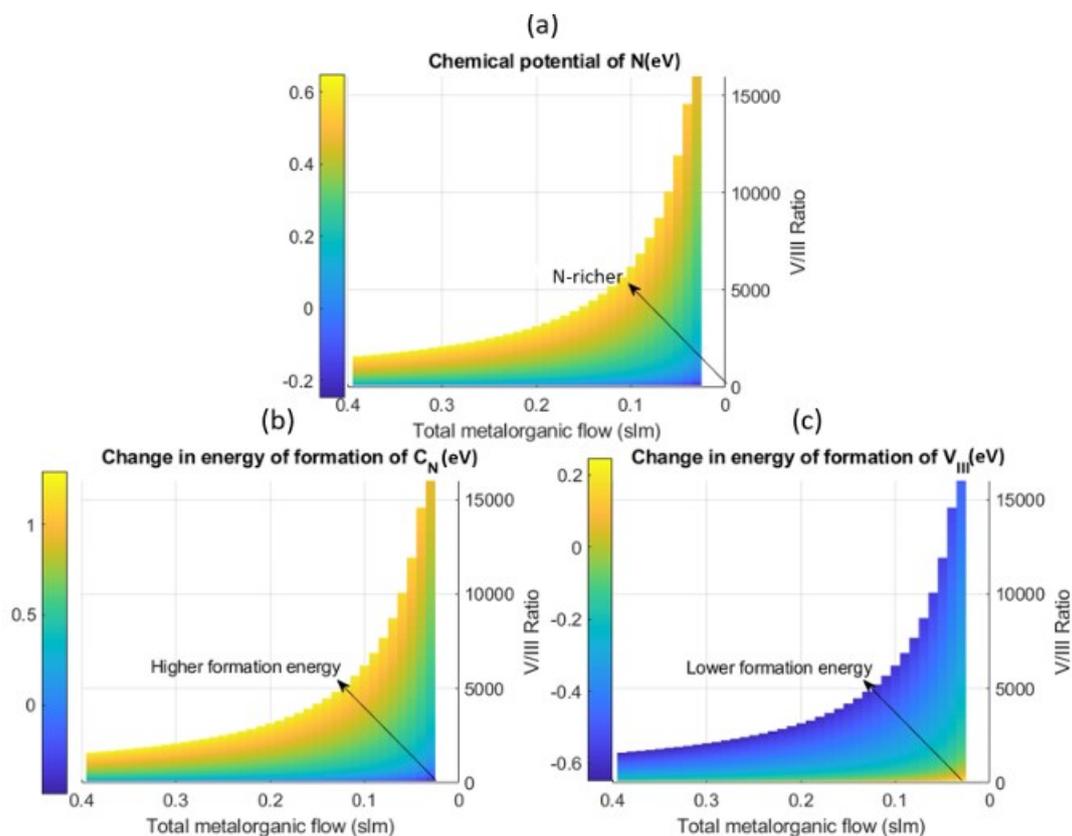


図 2-9 (a) N, (b)  $C_N$ , 及び(c)  $V_{III}$  の化学ポテンシャルに対する V/III 比と有機金属原料の供給量依存性.

表 2-3 n 型 AlGaIn の成長条件(V/III 比, 温度)と  $V_{III-nSi}$  と  $C_N$  の形成エネルギーの関係.

Growth conditions		Formation energy	
		$V_{III-nSi}$	$C_N$
V/III ratio	N-rich	Low	High
	III-rich	High	Low
Growth temp.	High	Low	High
	Low	High	Low

2-3-3 III族空孔と Si の複合欠陥と n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性の相関関係

2-3-1 項で、n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N のキャリア濃度と移動度の両方は、Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の範囲で低下することを述べた。また、前項 2-3-2 で、n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の様々な成長条件における補償欠陥の形成について述べ、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥に起因にしたバンド発光の急激な増加と、高 Si ドーピングした n 型 AlGa<sub>0.38</sub>N の抵抗率の増加が相関しており、キャリア補償を引き起こしていることを述べた。本項では、前項までで述べた、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥が電気特性に与える影響を議論する。

n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の抵抗率、キャリア濃度、及び移動度と、NBE 発光のピーク強度で規格化された V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥に起因する 2.4 eV のバンド発光のピーク強度の関係をそれぞれ図 2-10(a), (b), (c)に示す。これらの試料は、図 2-6 (b)と図 2-6 (c)と同一試料であり、n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の Si 濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。図 2-6 (a), (b)より、20 以下の 2.4 eV バンド強度比の範囲では、抵抗率とキャリア濃度に有意な変化はなかった。これは、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥濃度が浅い Si ドナーの濃度よりも大幅に低いことを示している。また、図 2-6 (c)より 2.4 eV バンド発光強度比の増加に伴い、移動度の低下が観察された。これは、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥によるイオン化不純物散乱を示唆している。さらに、イオン化不純物に制限された電子移動度は、イオン化状態の電荷数 (Z) の 2 乗に反比例する<sup>24)</sup>。Si ドナーは単一電荷であるが、V<sub>III</sub>-nSi の複合体は、n=1 から 3 に対して、Z=3 から 1 をとるとの報告がある<sup>25)</sup>。V<sub>III</sub>-nSi 複合体の平均 Z 値は 1 を超える可能性が高いため、この複合欠陥は、単一電荷 Si ドナーよりもはるかに強い散乱を引き起こしている可能性がある。2.4 eV バンド発光強度比が高い試料では、図 2-10 (b)に示すように、キャリア濃度が急激に低下している。これらの試料は、電子の大部分が V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥アクセプタによって捕捉されていると解釈できる。つまり、この場合、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥の濃度は、Si ドナーの濃度に近いことがわかる。

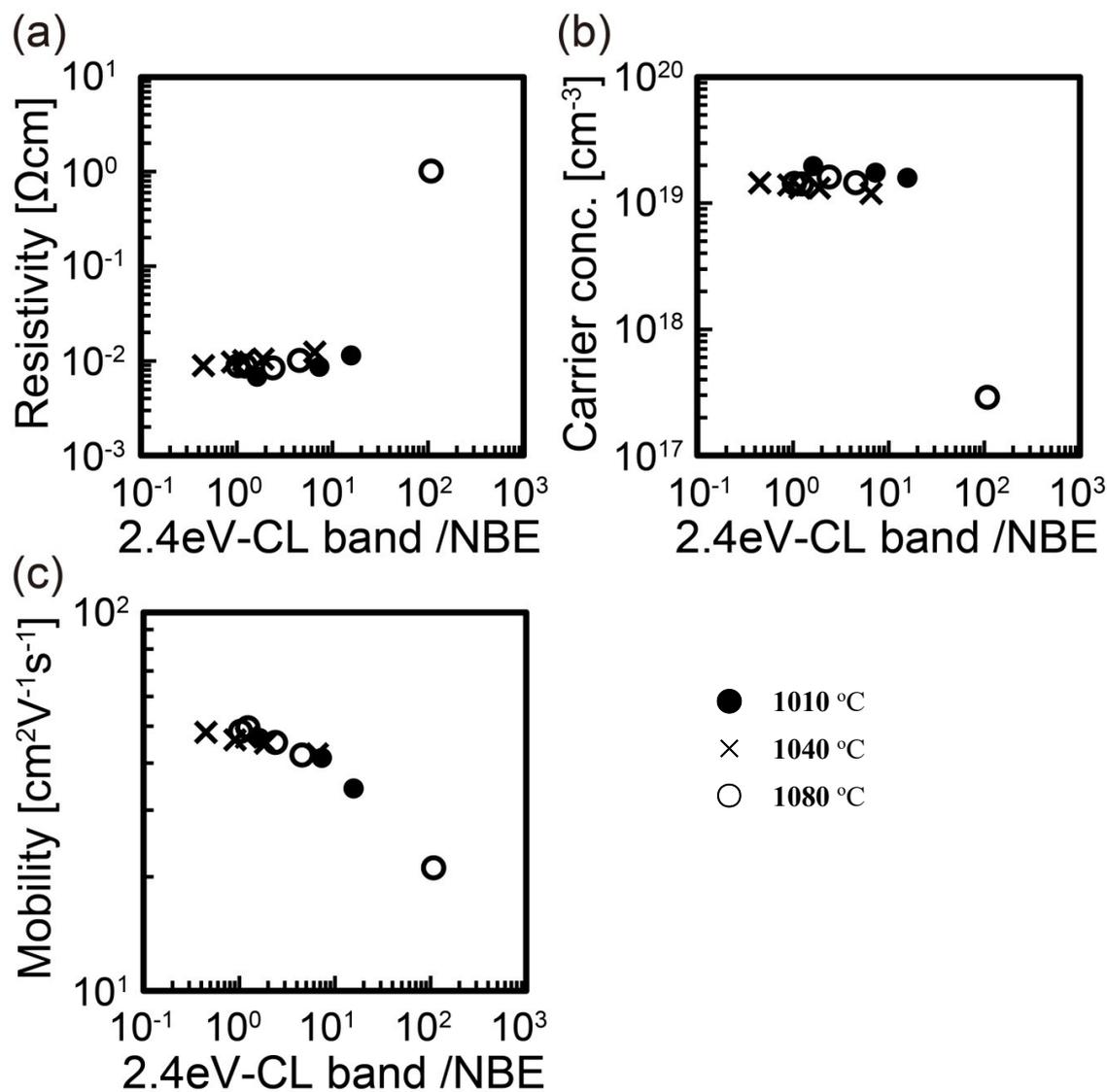


図 2-10 n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の (a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度と NBE 発光のピーク強度で規格化された 2.4 eV の発光のピーク強度の関係.

## 2-4 n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の縮退伝導

### 2-4-1 活性化エネルギーと縮退リミット

前節までに、様々な成長条件の n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N を作製し、V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥の形成と成長条件の関係を明らかにした。本節では、n 型 AlGa<sub>N</sub> の縮退リミットを決定する。前項で測定した n 型 AlGa<sub>N</sub> の一部の試料の温度依存性を評価し解析を行った。温度特性評価を実施したすべての試料について、表 2-4 に、不純物濃度 (Si と C)、300 K での電子濃度( $n_{300K}$ )、実効ドナー濃度( $N_d$ )、及び抵抗率( $\rho_{300K}$ )をまとめる。評価した試料は、Si 濃度の範囲に従って、低ドーピング (グループ A)、中ドーピング (グループ B)、および高ドーピング (グループ C) の 3 つのカテゴリに分類した。図 2-11 (a) は、Si 濃度と  $N_d$  の関係を示す。グループ A と B では、試料#2 と #7 を除いて、実効ドナー濃度は、Si 濃度とほぼ同じ値を示している。これらは、2-3-1 項で述べた様に、ほとんどすべての Si ドナーが活性化しており、電子補償がほとんどないことを示している。対照的に、試料#2 のキャリア濃度、及び実効ドナー濃度は、Si 濃度よりも大幅に低く、抵抗率は高い値を示している。したがって、試料#2 には、自由電子を補償する高濃度のアクセプタが含まれている可能性がある。Si ドープ n 型 GaN および n 型 AlGa<sub>N</sub> では、C<sub>N</sub> が形成される可能性が高く<sup>26,27,28,29</sup>、他のサイトの C 原子と比較して GaN および AlN の C<sub>N</sub> の形成エネルギーが低いため電子を補償する<sup>30</sup>。試料#2 において、C 濃度は  $5.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Si 濃度は  $6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、実効ドナー濃度は  $9.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、Si 濃度 - C 濃度の値が  $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に近い。つまり、試料#2 のほとんどの電子が C<sub>N</sub> アクセプタにより補償され、抵抗率が高くなったと解釈できる。試料#7 の不等の理由については、後ほど説明する。対照的に、グループ C の高濃度に Si をドープした試料#8 及び #9 の実効ドナー濃度は、Si 濃度よりも 2 桁程度低かった。これらの試料の電子は、前

項までに述べたように、 $V_{III-nSi}$  の複合欠陥などによって大幅に補償されている。

**表 2-4 評価試料測定結果の要約.** 試料#1, #2, #4, 及び#6 の Si 濃度と C 濃度は SIMS により直接測定した。一方, 試料#3, #5, #7, #8, 及び, #9 の Si 濃度は, 同一条件で成長した試料から Si 濃度を見積もり, C 濃度は, 同一条件で成長した試料と同じ値を用いて, 各濃度の値に\*でマーキングした。また, これらの試料は図 2-3 で示した試料と同一である。Si 濃度が  $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までの範囲であり, C によるキャリア補償の影響をみるために, Si 濃度が同程度で C 濃度が異なる試料を選んだ。

Sample	SIMS			Hall-effect	C-V	Resistivity	
	[Si]	[C]	[Si]-[C]	$n_{300K}$	$N_d$	$\rho_{300K}$	
	( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{cm}^{-3}$ )	( $\Omega\text{cm}$ )	
Group A low doping	#1	$3.7 \times 10^{18}$	$7.4 \times 10^{17}$	$3.1 \times 10^{18}$	$1.7 \times 10^{18}$	$2.3 \times 10^{18}$	$5.3 \times 10^{-2}$
	#2	$6.5 \times 10^{18}$	$5.9 \times 10^{18}$	$6.0 \times 10^{17}$	$9.8 \times 10^{17}$	$9.3 \times 10^{17}$	$6.0 \times 10^{-1}$
	#3	$9.2 \times 10^{18*}$	$1.8 \times 10^{18*}$	$7.4 \times 10^{18}$	$7.8 \times 10^{18}$	$8.9 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{-2}$
Group B medium doping	#4	$2.0 \times 10^{19*}$	$4.4 \times 10^{18*}$	$1.6 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{19}$	$1.2 \times 10^{-2}$
	#5	$2.1 \times 10^{19*}$	$1.8 \times 10^{18*}$	$1.9 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$6.7 \times 10^{-3}$
	#6	$3.2 \times 10^{19*}$	$1.8 \times 10^{18*}$	$3.0 \times 10^{19}$	$2.6 \times 10^{19}$	$2.1 \times 10^{19}$	$6.6 \times 10^{-3}$
Group C high doping	#7	$4.0 \times 10^{19*}$	$4.4 \times 10^{18*}$	$3.6 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.1 \times 10^{19}$	$1.2 \times 10^{-2}$
	#8	$4.3 \times 10^{19*}$	$1.8 \times 10^{18*}$	$4.1 \times 10^{19}$	$4.6 \times 10^{17}$	$3.5 \times 10^{17}$	$8.6 \times 10^{-1}$
#9	$6.0 \times 10^{19*}$	$1.8 \times 10^{18*}$	$5.8 \times 10^{19}$	$3.0 \times 10^{17}$	$2.6 \times 10^{17}$	4.9	

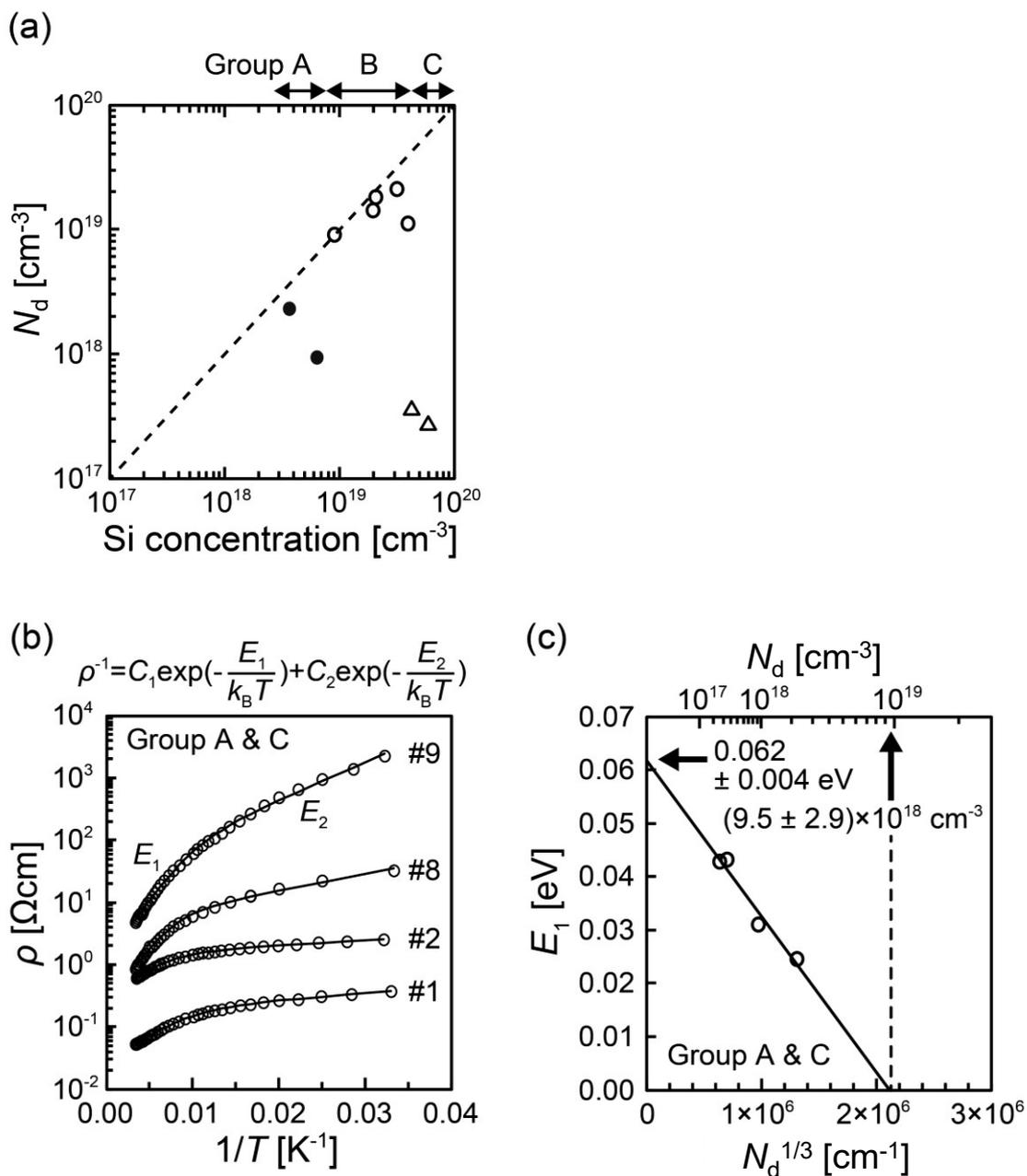


図 2-11 (a) Si 濃度と実効ドナー濃度( $N_d$ )の関係, (b) グループ A と C の試料の抵抗率に対する温度依存性, および(c) グループ A と C の単一占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギー( $E_1$ )に対する実効ドナー濃度( $N_d$ )依存性.

グループ B の n 型 AlGaIn の抵抗率に対する温度依存性を図 2-12 に示す。グループ B の試料は、試料#3 を除いて抵抗率に温度依存性は見られなかった。これらの試料は、縮退伝導を示していることがわかる。この試料#3 の電気特性については後ほど述べる。試料#3 から試料#5 まで Si 濃度の増加に伴い抵抗率は低くなった。試料#6 の抵抗率は、試料#5 と同等の値を示し、更に Si 濃度を増やした試料#7 の抵抗率は、試料#6 よりも高くなった。これは、試料#7 の Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であるので、2-3-1 項より  $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥を形成し、抵抗率を増加させていると考えられる。一方、グループ A および C の n 型 AlGaIn の抵抗率に対する温度依存性を図 2-11 (b) に示す。グループ B の試料(#3)は、図 2-12 のからわかるように縮退バンドを形成するドナー濃度をわずかに下回る Si ドーピング濃度である。この Si ドーピング範囲の試料は、不純物バンドが形成している可能性がある。

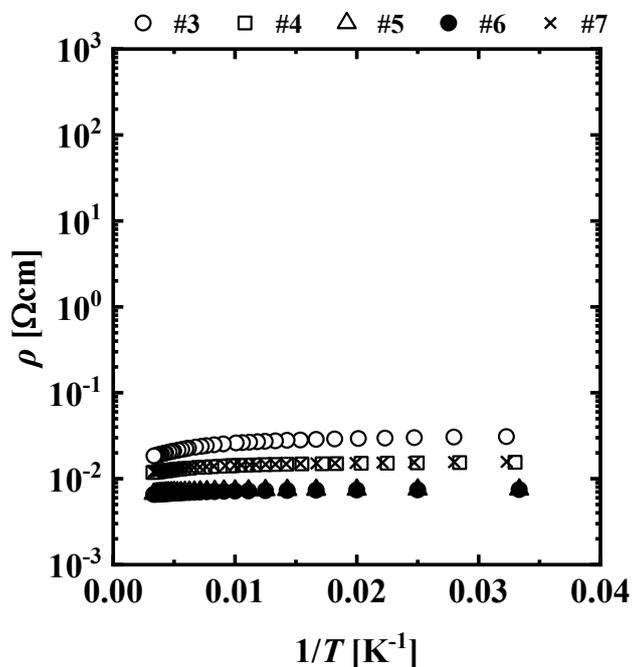


図 2-12 グループ B の試料の n 型 AlGaIn の抵抗率に対する温度依存性。凡例は、表 2-4 に示した試料#3 から試料#7 である。

電気伝導は、伝導帯での伝導とドナー不純物による伝導の2つに分解される。ドナー不純物による伝導は、ドナー不純物バンドが2つのサブバンドに分割されることから生じ、伝導帯での伝導とホッピング伝導が混在した伝導に関連する。このドナー不純物による伝導は、イオン化ドナーに、2つの電子が一時的に占有された状態となる<sup>31,32,33</sup>。ここで、単一占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギーと、二重占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギーをそれぞれ  $E_1$  と  $E_2$  とする。この2種類の異なる活性化エネルギーで抵抗率が変化していると、試料の抵抗率の逆数は、2つの活性化エネルギー  $E_1$  と  $E_2$  を考慮することにより、二重指数関数で近似できる。n 型 AlGaIn のキャリア濃度と移動度の温度依存性の一例(グループ C の試料#8)を図 2-13 にそれぞれ示す。低温(25–100K)の範囲では、ホッピング伝導が支配的であるため、キャリア濃度と移動度の両方がランダムな値を示す。このような場合、この n 型 AlGaIn の抵抗率の温度依存性だけがイオン化エネルギーを算出できる。

$$\rho^{-1} = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (\text{式 3-1})$$

ここで、上記で述べたように、二重占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギーは、より低くなるため、 $E_1 > E_2$  である。二重指数関数の2つの前指数因子  $C_1$  と  $C_2$  も、それぞれ単一占有ドナーバンドと二重占有ドナーバンドを形成する電子による伝導の振幅に対応するフィッティングパラメーターである。 $k_B$ ,  $T$  は、ボルツマン定数、及び測定環境温度であり、本節の測定は、測定温度を 30–300K の範囲で測定されている。この抵抗率の温度依存性を、式 3-1 を用いて、フィッティングし、単一占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギー( $E_1$ )を算出した。算出した n 型 AlGaIn の  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $C_1$ , 及び  $C_2$  を表 2-5 にまとめる。また、グループ C の試料#8 と#9 の抵抗率には温度依存

性があり、非縮退半導体としての伝導を示した。したがって、グループ A の試料と同じ解析をグループ C の試料にも適用できる。これらは、過剰な Si ドーピングにより  $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥を形成し、キャリアが補償されているため、フェルミ準位が伝導帯の下端から下がり、不純物バンドに関連する伝導が生じたことを示している。このような場合、Si や Ge のイオン化エネルギーは、ドナー濃度の 1/3 乗に比例するモデルが提案されている<sup>34,35</sup>。また、 $E_1$  はドナー濃度( $N_d$ )を用いてると、次のように表すことができる<sup>36,37</sup>。

$$E_1 = E_{d,0} - \alpha N_d^{1/3} \quad (\text{式 3-2})$$

$$\alpha = f(K) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \quad (\text{式 3-3})$$

ここで、 $E_{d,0}$  は、低ドーピング限界での Si ドナーのイオン化エネルギーである。 $f(K)$  は、補償比  $K = n_a/n_{\text{si}}$  を含む幾何学的係数である。 $n_{\text{si}}$  は Si ドナー濃度であり、 $n_a$  はアクセプタ濃度であり、表 2-4 より、ホール効果測定から算出したキャリア濃度と Si 濃度からアクセプタ濃度を算出できる。

図 2-11 (c)は、実効ドナー濃度の 3分の1乗( $N_d^{1/3}$ )の関数として得られた Si の単一占有ドナー状態から伝導帯への活性化エネルギー( $E_1$ )のプロットを示す。 $E_1$  は、Si ドナーサイト間の平均距離( $N_d^{1/3}$ )に比例してクーロンエネルギーによって  $E_{d,0}$  から減少した。 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の比誘電率( $\epsilon$ )は、Ga<sub>N</sub>: 8.9, Al<sub>N</sub>: 8.5 の間で、Al 組成に対して線形的に変化すると仮定し、8.66 を用いた。式 3-2, 式 3-3 を用いて、図 2-11(c)のデータ点を、線形関数で近似した。このフィッティングに基づく  $\alpha$  は、実験的に  $(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ meVcm}$  と得られた。同様の手法で解析された Ga<sub>N</sub> の  $\alpha$  は、 $2.6 - 5.8 \times 10^{-5} \text{ meVcm}$  と報告されて

いる<sup>38,39,40</sup>). また、同様の手法で解析された  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  の  $\alpha$  は、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ meVcm}$  と報告されている<sup>37</sup>). この値は、 $f = \Gamma(2/3)(4\pi/3)^{1/3}$  に基づく、理論値  $3.6 \times 10^{-5} \text{ meVcm}$  に近く<sup>41</sup>), この分析の合理性を示した. イオン化エネルギー( $E_{d,0}$ )も式 3-1 を用いてフィッティングした切片から抽出でき、n 型  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  では、 $62 \pm 4 \text{ meV}$  になった. 本結果から算出した n 型 AlGaN, 及び他機関から報告されている n 型 GaN と n 型 AlGaN の  $E_{d,0}$ , 縮退リミットを表 2-6 にまとめる. Si をドープした  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  の  $E_{d,0}$  は, Bharadwaj らによって、光の吸収端を分析することにより、 $77 \text{ meV}$  と推定されている<sup>37</sup>). また, Si ドープ GaN の  $E_{d,0}$  は, Sawada らによって、 $35.2 \text{ meV}$  と報告されている<sup>42</sup>). この  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の  $E_{d,0} = 62 \text{ meV}$  の値は, 図 2-14 に示すように, 報告されている Al 組成 0% (GaN) と Al 組成 70 % の間の Al 組成の内挿と一致した. 図 2-11 (c) の外挿線から,  $E_1 = 0$  である縮退リミットは, 実験的に  $9.5 \pm 2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と算出された.

Si をドープした n 型 GaN の場合, Wolos らによって, 同じ方法で,  $N_d = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の縮退リミットが報告されている<sup>32</sup>). したがって, Si をドープした n 型  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  の縮退リミットは, Si をドープした n 型 GaN のおおよそ 6 倍であることが明らかになった.

表 2-5 n 型 AlGaN の温度依存性から算出したイオン化エネルギー ( $E_1$ ,  $E_2$ ) と前指数因子( $C_1$ ,  $C_2$ )

Sample	Activation energy (meV)		Pre-exponential factor	
	$E_1$	$E_2$	$C_1$	$C_2$
Group A #1	24	2	35.726	5.914
low doping #2	31	2	3.295	0.721
Group C #8	43	5	4.835	0.231
high doping #9	43	12	0.892	0.037

表 2-6 n 型 GaN と n 型 AlGaN の  $E_{d,0}$ , 縮退リミット( $N_d$  at  $E_1=0$ )の要約.

	Al composition (%)	$E_{d,0}$ (meV)	$\alpha$ (meVcm)	$N_d$ at $E_1=0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
This work	62	61.9	$2.93 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{18}$
Sawada <i>et al.</i> <sup>42)</sup>	0	35.2	$3.30 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{18}$
Wolos <i>et al.</i> <sup>32)</sup>	0	27	$2.31 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{18}$
Bharadwaj <i>et al.</i> <sup>37)</sup>	70	77	-	-

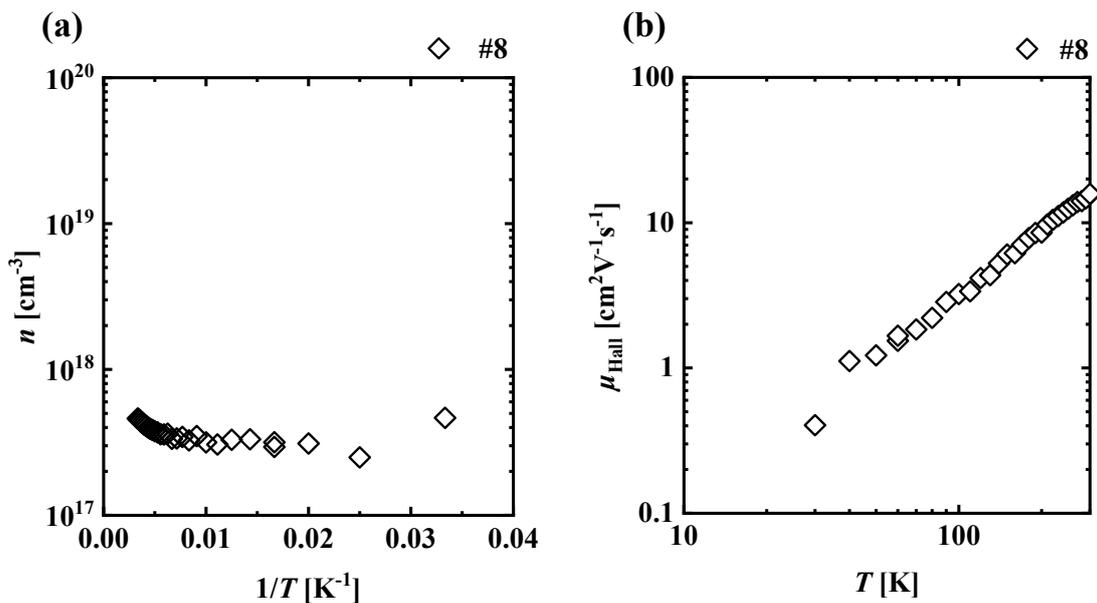


図 2-13 (a) グループ C の試料#8 のキャリア濃度に対する温度依存性, (b) グループ C の試料#8 の移動度に対する温度依存性.

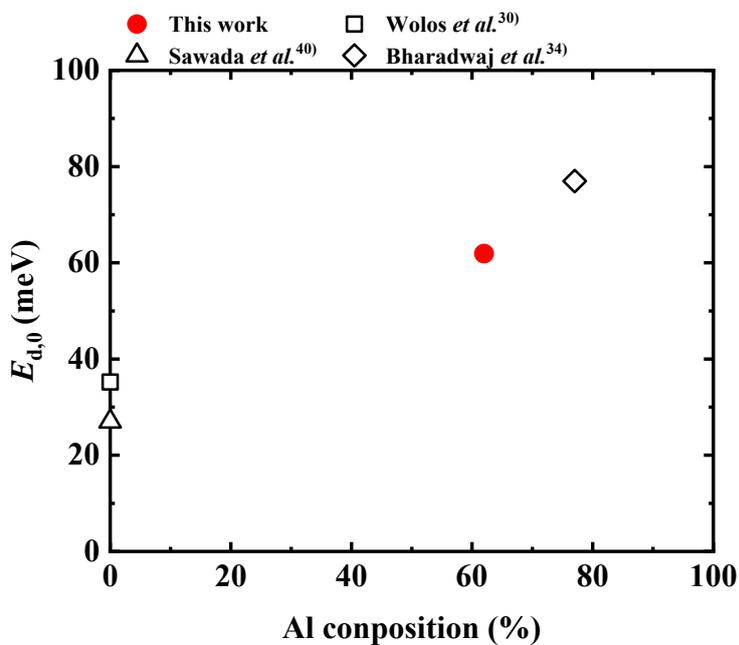


図 2-14 イオン化エネルギー( $E_{d,0}$ )に対する n 型 AlGaN の Al 組成依存性.

2-4-2 n型Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>Nの縮退伝導

前項では、n型AlGaNの縮退リミットをn型AlGaNの抵抗率に対する温度特性から算出した。実効ドナー濃度が、 $9.5 \pm 2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、フェルミ準位が、伝導帯に重なり、n型AlGaNは縮退伝導を示した。本項では、n型AlGaNの縮退伝導について、キャリア濃度、移動度の温度特性から評価結果を述べ、伝導特性の特性を考察する。

グループBのn型AlGaNのキャリア濃度、及び移動度に対する温度依存性を図2-15(a)と(b)に示す。グループBのすべての試料で、キャリア濃度の温度依存性はほとんどなく、典型的な縮退半導体の特性を示した。グループBの実効ドナー濃度は、縮退リミットである $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に近いが、それ以上であった。移動度のわずかな温度依存性は、縮退半導体における合金散乱とイオン化不純物散乱による移動度の制限に起因する可能性がある<sup>43)</sup>。ただし、試料#3の移動度は、低温で減少する傾向があった。試料#3の実効ドナー濃度は、縮退リミットに非常に近かった。フェルミ準位が伝導帯に近い場合、不純物バンドの占有率はフェルミディラック分布関数に従う。より低い温度では、一般に伝導帯の下端の状態密度のより低い占有につながり、ドナーのイオン化を促進する。試料#3は、低温での移動度が低いことから、イオン化不純物散乱がより強い（不純物の付近を伝導するキャリアの時間が長くなるので、キャリアが不純物に引き付けられる影響が高くなる）と解釈できる。一方、試料#4から#7の実効ドナー濃度は、縮退リミットよりも高かったため、伝導帯の下端の状態密度は高く、移動度の温度依存性が小さくなったと考えられる。また、試料間の移動度の違いは、SiドナーやC<sub>N</sub>およびV<sub>III</sub>-nSiの複合欠陥などの総量のイオン化不純物散乱の影響をそれぞれの試料が受けている可能性がある。以上より、縮退伝導する実効ドナー濃度域では、キャリア濃度、移動度に温度依存性がない。但し、移動度には、詳細に解析すると、温度依存性があり、イオン化不純物散乱の影響を受けていると推測される。

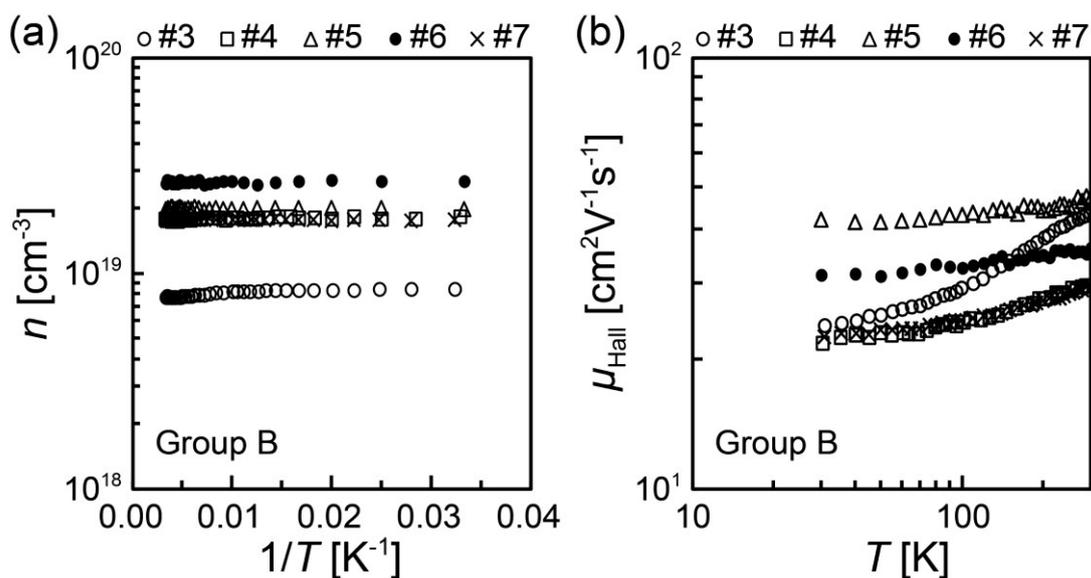


図 2-15 グループ B の試料のキャリア濃度に対する温度依存性, (b) グループ B の試料の移動度に対する温度依存性.

### 2-4-3 III族空孔と Si の複合欠陥が電気特性に与える影響

本項では、グループ C の Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の n 型 AlGaIn において、 $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥が電気特性に与える影響について考察する。

グループ C 試料#8 と#9 の実効ドナー濃度は、図 2-11 (a)に示すように急激に減少した。これらの試料のキャリア伝導は、 $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥を介した電子補償に伴うフェルミ準位の低下による縮退の崩壊を示している。すべての試料における、CL スペクトル、及び NBE 強度で正規化された 2.4 eV バンド発光の積算強度と Si 濃度の関係を図 2-16 (a)と(b)に示す。Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の n 型 AlGaIn において、この 2.4 eV バンド発光の積算強度が増加しており、 $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合欠陥の急激な増加が示唆された。

試料#7 の電子は、 $V_{III}-nSi$  の複合欠陥による弱い 2.4 eV バンド発光が観察されており、部分的に補償されているが、キャリア濃度は、縮退リミットよりも高いため、温度に依存しないキャリア濃度依存性が観測された。一方、グループ C 試料#8 のキャリア濃度、及び移動度の温度依存性を、それぞれ図 2-13 (a)と(b)に示す。試料#8 のキャリア濃度は、 $V_{III}-nSi$  の複合欠陥によるキャリア補償によって、Si 濃度に対しておおよそ 2 桁低下し、温度依存性が室温付近でわずかに観測された。また、試料#8 の移動度は、温度が低くなるほど減少しているため、 $V_{III}-nSi$  の複合欠陥によるイオン化不純物散乱を非常に強く受けている可能性が考えられる。

n 型  $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$  の縮退リミットは、前項 3-4-2 で述べたように、Ga<sub>N</sub> よりも 6 倍程度高くなった。また、Si 濃度が縮退リミットに近い場合、残留不純物起因の  $C_N$  は、フェルミ準位を低下させ、試料#2 のように、縮退伝導を妨げた。さらに、低抵抗 n 型 AlGa<sub>N</sub> には、Si 濃度に対して上限が存在し、この上限を超えた試料 TJ#8, TJ#9 は、過剰にドーピングされた Si が  $V_{III}-nSi$  の複合欠陥を形成し、伝導帯と重なっていたフェルミ準位を低下させ縮退伝導を妨げた。つまり、過剰な Si ドーピングによって Si ドナーを急激に減少させ、多量の  $V_{III}-nSi$  の複合欠陥を形成させた。以上より、縮退バンドを有した高 Al 組成 n 型 AlGa<sub>N</sub> の実効ドナー濃度の範囲は、 $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までと狭いことが明らかになった。

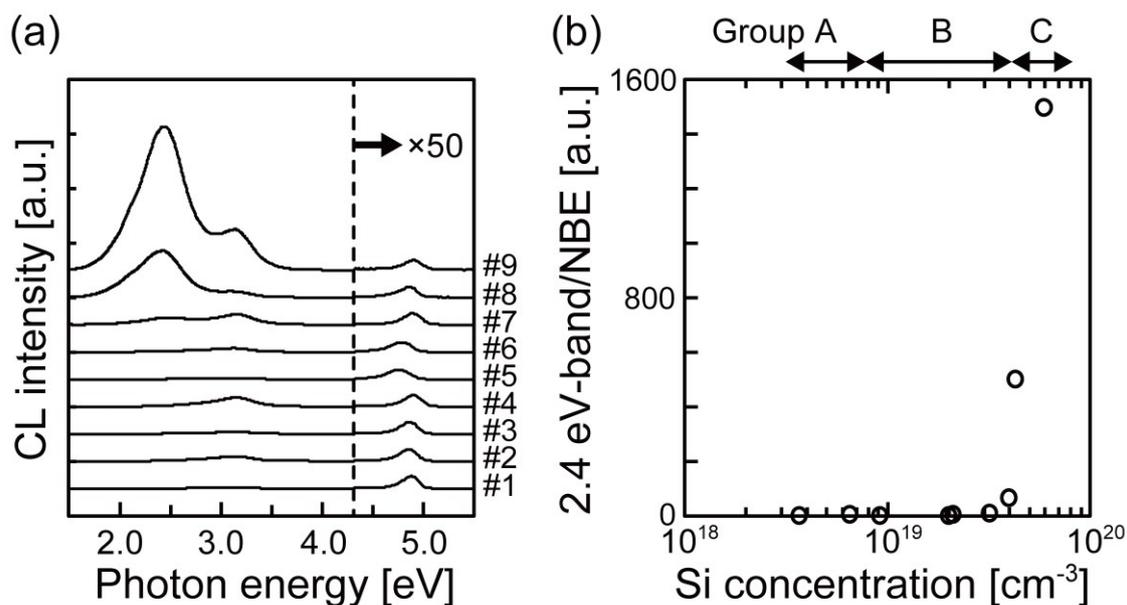


図 2-16 (a) 表 2-4 評価試料測定結果の要約. に示したすべての試料に対する 300 K で測定された CL スペクトル. CL 強度は, NBE の積分強度によって規格化した. (b) NBE 強度で正規化された 2.4 eV バンド発光の積算強度と Si 濃度の関係.

## 2-5 結言

本章では, n 型 AlGa<sub>0.38</sub>N の電気特性を制御するため, 様々な成長条件で成長した n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性, 及び光学特性を評価した. n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の V<sub>III</sub>-nSi の複合欠陥の形成は, 成長条件に強く依存し, n 型 AlGa<sub>0.38</sub>N の電気特性に強い影響を与えることが示された. 本検討で得られた結果, 知見を以下にまとめる.

### 1. n 型 Al<sub>0.62</sub>Ga<sub>0.38</sub>N の電気特性.

- Si 濃度が  $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  で  $6.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  を達成した.
- キャリア濃度は, Si 濃度が  $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  まで Si 濃度と線形の関係を示した.

- Si濃度が $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上では、キャリア濃度の急激な低下が起こった.
2. n型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の電気特性と自己補償欠陥の関係.
- キャリア密度の低下の原因は光学特性評価より、 $\text{V}_{\text{III}}-\text{nSi}$ の複合欠陥と $\text{C}_{\text{N}}$ によるキャリア補償効果であると考察された.
  - $\text{V}_{\text{III}}-\text{nSi}$ の複合欠陥と $\text{C}_{\text{N}}$ 形成は、n型AlGaNの成長条件に依存することが明らかになった.
3. n型 $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$ の縮退伝導.
- 縮退リミットは、実効ドナー濃度が $9.5 \pm 2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と算出され、n型GaNの約6倍であることが明らかになった.
  - Siの単一占有ドナー状態から伝導帯へのイオン化エネルギー( $E_{\text{d},0}$ )は、62 meVであることが明らかになった.
  - Si濃度が $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の場合、 $\text{V}_{\text{III}}-\text{nSi}$ の複合欠陥の影響を受け、非縮退伝導となることが明らかになった.

## 参考文献

- 1) M. Tsuda, K. Watanabe, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, Rong Liu, A. Bell, F. A. Ponce, *Applied Surface Science*, **216**, 585, (2003).
- 2) M. Imura, K. Nakano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi and A. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1458 (2007).
- 3) K. Nagata, H. Makino, T. Yamamoto, Y. Saito, and H. Miki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **58**, SCCC29 (2019).
- 4) C. G. Dunn and E. F. Koch, *Acta Metall.* **5**, 548 (1957).
- 5) M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001).
- 6) I. Bryan, Z. Bryan, S. Washiyama, P. Reddy, B. Gaddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, M. Bobeia, J. Tweedie, Seiji Mita, Douglas Irving, Ramon Collazo, and Zlatko Sitar *Appl. Phys. Lett.* **112**, 062102 (2018).
- 7) T. M. Al Tahtamouni, A. Sedhain, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092105 (2008).
- 8) M. L. Nakarmi, K. H. Kim, K. Zhu, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3769 (2004).
- 9) R. France, T. Xu, P. Chen, R. Chandrasekaran, and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 062115 (2007).
- 10) A. Knauer, T. Kolbe, Jens Rass, H. K. Cho, C. Netzel, S. Hagedorn, N. Lobo-Ploch, J. Rusche, J. Glaab, S. Einfeldt and M. Weyers *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCC02 (2019).
- 11) P. Pampili, D. V. Dinh, V. Z. Zubialevich, and P. J. Parbrook, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 06LT01 (2018).
- 12) T. Sugiyama, D. Iida, T. Yasuda, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Express* **6**, 121002 (2013).
- 13) K. Mori, K. Takeda, T. Kusafuka, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FL03 (2016).
- 14) J. Pyeon, J. Kim, M. Jeon, K. Ko, E. Shin, and O. Nam, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 051002 (2015).
- 15) J. Li, K. B. Nam, J.Y. Lin, and H.X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3245 (2001).
- 16) P. Cantu, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3683 (2003).
- 17) M. Pophristic, S. P. Guo, and B. Peres, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4289 (2003).
- 18) K. Takeda, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FE02 (2016).
- 19) F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, M. Weyers, and M. Kneissl, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 212109 (2013).

- 
- <sup>20)</sup> P. Reddy, Q. Guo, J. Tweedie, S. Washiyama, F. Kaess, S. Mita, M. H. Breckenridge, R. Kirste, R. Collazo, A. Klump, B. Sarkar, Z. Sitar, IEEE Research and Applications of Photonics In Defense Conf. (RAPID), (2018) 8508932.
- <sup>21)</sup> F. Kaess, S. Mita, J. Xie, P. Reddy, A. Klump, L. H. Hernandez-Balderrama, S. Washiyama, A. Franke, R. Kirste, A. Hoffmann, R. Collazo, and Z. Sitar, J. Appl. Phys. **120**, 105701 (2019).
- <sup>22)</sup> S. Washiyama, P. Bagheri, A. Klump, P. Reddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, R. Kirste, J. Tweedie, S. Mita, Z. Sitar, and R. Collazo, J. Appl. Phys. **127**, 105702 (2020).
- <sup>23)</sup> S. Washiyama, P. Reddy, F. Kaess, R. Kirste, S. Mita, R. Collazo, and Z. Sitar, J. Appl. Phys. **124**, 115304 (2018).
- <sup>24)</sup> E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y. Wu, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **115**, 193702 (2014).
- <sup>25)</sup> J. S. Harris, J. N. Baker, B. E. Gaddy, I. Bryan, Z. Bryan, K. J. Mirrielees, P. Reddy, R. Collazo, Z. Sitar, and D. L. Irving, Appl. Phys. Lett. **112**, 152101 (2018).
- <sup>26)</sup> T. Tanaka, N. Kaneda, T. Mishima, Y. Kihara, T. Aoki, and K. Shiojima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **54**, 041002 (2015).
- <sup>27)</sup> G. Piao, K. Ikenaga, Y. Yano, H. Tokunaga, A. Mishima, Y. Ban, T. Tabuchi, and K. Matsumoto, J. Cryst. Growth **456**, 137 (2016).
- <sup>28)</sup> N. Sawada, T. Narita, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, Appl. Phys. Express **11**, 041001 (2018).
- <sup>29)</sup> T. Narita, K. Tomita, K. Kataoka, Y. Tokuda, T. Kogiso, H. Yoshida, N. Ikarashi, K. Iwata, M. Nagao, N. Sawada, M. Horita, J. Suda, and T. Kachi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **59**, SA0804 (2020).
- <sup>30)</sup> J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **89**, 035204 (2014).
- <sup>31)</sup> B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors, in Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 45, edited by M. Cardona, P. Fulde, and H.-J. Queisser (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- <sup>32)</sup> A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory, and S. Porowski, Phys. Rev. B **83**, 165206 (2011).
- <sup>33)</sup> A. Wolos, M. Piersa, G. Strzelecka, K. P. Korona, A. Hruban, and M. Kaminska, Phys. Status Solidi C **6**, 12 (2009).
- <sup>34)</sup> G. L. Pearson and J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 865 (1949).
- <sup>35)</sup> P. P. Debye and E. M. Conwell, Phys. Rev. **93**, 693 (1954).
- <sup>36)</sup> A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory, and S. Porowski, Phys. Rev. B **83**, 165206 (2011).
- <sup>37)</sup> S. Bharadwaj, S. M. Islam, K. Nomoto, V. Protasenko, A. Chaney, H. Xing, and D. Jena, Appl.

Phys. Lett. **114**, 113501 (2019).

<sup>38)</sup> M. Yoshikawa, M. Kunzer, J. Wagner, H. Obloh, P. Schlotter, R. Schmidt, N. Herres, and U. Kaufmann, J. Appl. Phys. **84**, 4400 (1999).

<sup>39)</sup> H. Schenk, S. Borenstain, A. Berezin, A. Schöon, E. Cheifetz, S. Khatsevich, and D. Rich, J. Appl. Phys. **103**, 103502 (2008).

<sup>40)</sup> G. Zhou, G. Yu, T. Egawa, J. Watanabe, T. Jimbo, and M. Umeno, Appl. Phys. Lett. **71**, 2424 (1997).

<sup>41)</sup> W. Götz, R. S. Kern, C. H. Chen, H. Liu, D. A. Steigerwald, and R. M. Fletcher, Mater. Sci. Eng. B **59**, 211 (1999).

<sup>42)</sup> N. Sawada, T. Narita, M. Kanechika, T. Uesugi, T. Kachi, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, Appl. Phys. Express **11**, 041001 (2018).

<sup>43)</sup> K. Ueno, T. Fudetani, Y. Arakawa, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, APL Mater. **5**, 126102 (2017).

## 第3章 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション LED の作製

---

### 3-1 緒言

深紫外線 LED の高効率のためのデバイス構造の一つに AlGaN TJ LED が挙げられる。深紫外線 LED の光取り出し効率を向上させるため、光吸収層を用いない AlGaN ホモ接合 TJ LED を作製する。

第2章では、高 Si ドーピングした n 型 AlGaN の高いキャリア濃度を実現し、 $V_{III-nSi}$  の複合欠陥を抑制するための成長条件を確立した。本章では、第2章で確立した n 型 AlGaN の成長条件を用いて高 Al 組成 AlGaN ホモ接合 TJ LED を作製し電気特性、及び発光特性を評価した。

### 3-2 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション LED のデバイス構造

本節では、作製した AlGaN TJ LED の構造、及び作製方法について述べる。AlGaN TJ LED のデバイス構造の概略図を図 3-1 に示す。TJ LED のデバイス構造は、典型的な PN(p-n junction) LED 構造上に AlGaN ホモ接合、続けて n 型 AlGaN 層を成長させた。また、PN LED は TJ LED との電気特性、発光特性の違いを比較するために作製した。以降に詳細なデバイス構造について述べる。第3章で述べた、最も低い抵抗率の n 型 AlGaN 下地層上に、11 nm の厚さの  $Al_{0.55}Ga_{0.45}N$  バリア層、2 nm の厚さの  $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$  ウェル層からなる2周期の二重量子井戸層 (double-quantum wells: 2QWs), 及び  $Al_{0.85}Ga_{0.15}N$  電子ブロック層 (electron blocking layer: EBL) を成長させた。PN LED のデバイス構造は、

n 型 AlGaN 下地層から EBL 層までは TJ LED と同一構造で作製し、50 nm の厚さ、p 型 AlGaN を成長させ、続けて、20 nm の厚さの p 型 GaN コンタクト層を成長させた。TJ LED は、50 nm の厚さの p 型 AlGaN、50 nm の厚さの p<sup>+</sup>型 AlGaN を成長させ、続けて、40 nm の厚さの n<sup>+</sup>型 Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N、270 nm の厚さの n 型 Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N を成長させた。p 型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN の Al 組成は、それぞれ試料 PN#1 と試料 TJ#1 から TJ#4 は 50 %、試料 PN#2 と試料 TJ#5 は 60 % で作製した。また、p 型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度は、それぞれ  $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。本研究で用いた TJ LED の p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度は、Okumura らや Kozodoy らによって報告された p<sup>+</sup>型 GaN の電気特性結果<sup>1,2)</sup>を参考にして決定した。n<sup>+</sup>型 AlGaN と n 型 AlGaN は、表 3-1 に示すように、様々な不純物濃度の 5 つの TJ LED の試料を作製した。試料 TJ#1 と TJ#2 は成長圧力を 50 mbar で成長し、試料 TJ#3 から TJ#5 は成長圧力を 100 mbar で成長した。その結果、n<sup>+</sup>型 AlGaN と n 型 AlGaN の C 濃度は、試料 TJ#1 と TJ#2 で約  $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、試料 TJ#3 から TJ#5 で  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であった。

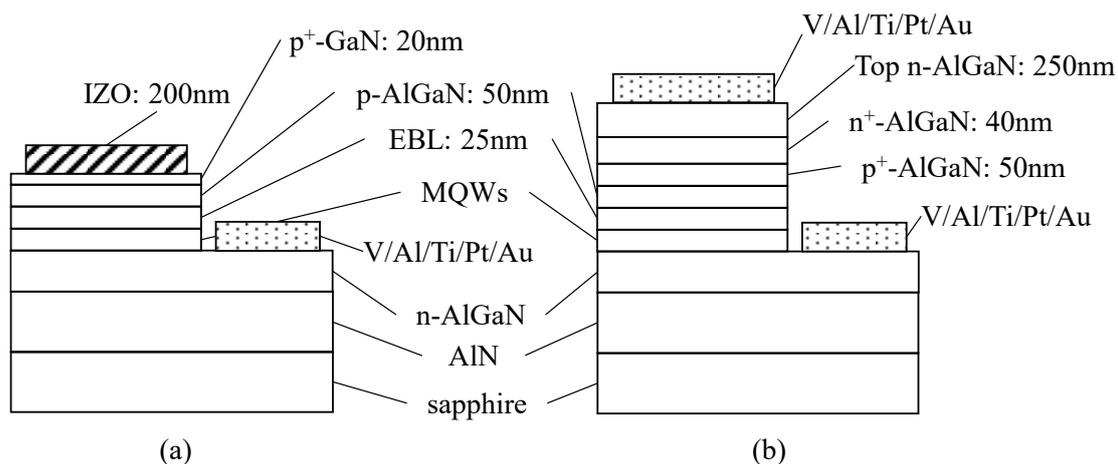


図 3-1 (a) PN LED と (b) TJ LED のデバイス構造.

表 3-1 評価した PN LED と TJ LED のパラメータの要約.

TJ#1, TJ#3, TJ#4 の Si 濃度, 及び C 濃度は, 作製したデバイスを直接 SIMS から測定し, TJ#2, 及び TJ#5 の Si 濃度は TJ#1, TJ#3, TJ#4 の Si 濃度から見積もった. また, TJ#2, 及び TJ#5 の C 濃度は TJ#1, TJ#3, TJ#4 と同じ値を用いた. (SIMS から直接測定していない試料には\*でラベルを付けている)

Sample	p-AlGaN	p <sup>+</sup> -AlGaN	n <sup>+</sup> -AlGaN		Top n-AlGaN		
	Al composition		[Si] (cm <sup>-3</sup> )	[C] (cm <sup>-3</sup> )	[Si] (cm <sup>-3</sup> )	[C] (cm <sup>-3</sup> )	
PN	#1	50%					
	#2	60%					
TJ	#1	50%	50%	6.2 × 10 <sup>19</sup>	1.8 × 10 <sup>18</sup>	2.2 × 10 <sup>19</sup>	3.0 × 10 <sup>18</sup>
	#2	50%	50%	1.3 × 10 <sup>20*</sup>	1.8 × 10 <sup>18*</sup>	2.2 × 10 <sup>19*</sup>	3.0 × 10 <sup>18*</sup>
	#3	50%	50%	6.3 × 10 <sup>19</sup>	6.5 × 10 <sup>17</sup>	2.6 × 10 <sup>19</sup>	3.1 × 10 <sup>17</sup>
	#4	50%	50%	1.3 × 10 <sup>20</sup>	6.5 × 10 <sup>17</sup>	2.6 × 10 <sup>19</sup>	3.1 × 10 <sup>17</sup>
	#5	60%	60%	1.3 × 10 <sup>20*</sup>	6.5 × 10 <sup>17*</sup>	2.6 × 10 <sup>19*</sup>	3.1 × 10 <sup>17*</sup>

メサは, HCl ガスを用いたドライエッチングによって形成した. 次に, 構造 (a) の PN LED では, n 型 AlGaN のコンタクト電極は, V/Al/Ti/Pt/Au (20/150/50/100/240 nm), p 電極は, インジウム酸化亜鉛(Indium zinc oxide :IZO) (200 nm)を用い, それぞれ形成した. 電極形成後の熱処理は, n 電極形成後に 720 °C, と p 電極形成後に 350 °C で行った. また, 構造 (b) の TJ LED は, 両方の n 型 AlGaN の電極を V/Al/Ti/Pt/Au (20/150/50/100/240 nm)で同時に形成した. その後, 熱処理は, アノードとカソードを同時に, 窒素雰囲気下で, 720 °C で 30 秒間保持した. 4 インチサファイア基板を用いているため, 急冷す

ると基板面内の温度差によって、面内に応力差が生じ基板が割れてしまう。そのため、熱処理後の降温条件は、長時間をかけるプロセスフローを用いている。熱処理後のプロセスは、540°C まで 18°C/min の速度で降温した。また、この n 電極の熱処理は、Mg の活性化アニールを兼ねている。n 電極の熱処理と Mg の活性化を同時に実施した温度プロファイルを、図 3-2 に示す。また、LED チップとアノードのサイズは、図 3-3 に示すように、それぞれ 1 mm<sup>2</sup>、0.56 mm<sup>2</sup> である。チップ化後のサファイア基板の厚みは、200 μm である。

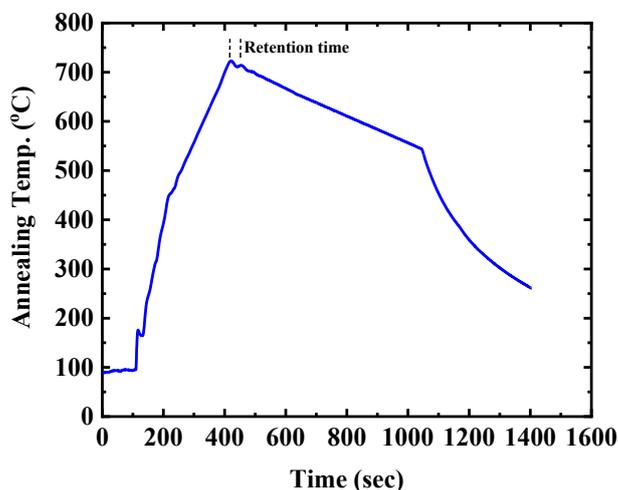


図 3-2 n 電極熱処理時の温度プロファイル。アニール温度は、温度制御に使用している熱電対の温度である。

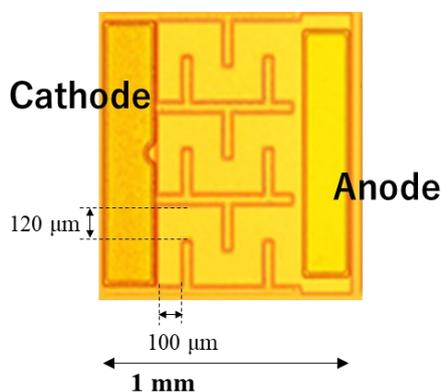


図 3-3 作製した LED のチップパターン。

### 3-3 順方向電圧－電流密度特性及び光出力－電流密度特性

AlGaIn ホモ接合 TJLED の順方向電圧に対する電流密度依存性を図 3-4 に示す。電圧－電流密度特性は、試料 PN#1, TJ#1, TJ#2, TJ#3, 及び TJ#4 に対して室温(room temperature: RT) DC 動作での測定を行った。PN#1 の PN LED の動作電圧は、DC 63 A/cm<sup>2</sup> 印加時において 6.6 V を示し、他機関からの報告とほぼ同じ特性を示した<sup>3,4,5</sup>。試料 TJ#1 と TJ#2 の TJ LED の順方向電圧は、15 V 以上の高い値を示した。試料 TJ#1 の順方向電圧は、4 A/cm<sup>2</sup> 印加時において約 16 V であり、十分に電流を注入することができなかった。但し、試料 TJ#2 の TJ LED の順方向電圧は、試料 TJ#1 に比べてわずかに低い傾向があった。一方、試料 TJ#3, TJ#4 の TJ LED の順方向電圧は、DC 63 A/cm<sup>2</sup> 印加時に、それぞれ 12.1 V, 10.3 V であった。これらの特性の違いは試料 TJ#1 と TJ#2 の C 濃度が  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  に対して、試料#TJ3 と#TJ4 の C 濃度が  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のため、C 濃度の違いに起因していると考えられる。以上より、n<sup>+</sup>型 AlGaIn と n 型 AlGaIn に取り込まれる C 濃度が低い試料は、順方向電圧が著しく低減した。

また、Si 濃度の違いについてみると、試料 TJ#1 と TJ#3 の Si 濃度が  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  に対して、試料 TJ#2 と TJ#4 の Si 濃度は  $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり、2 倍程度 Si を高濃度にドーピングしている。C 濃度が同じで、Si 濃度が異なる試料 TJ#1 と TJ#2 の順方向電圧を比較すると、Si 濃度が高い TJ#2 の順方向電圧は、4 A/cm<sup>2</sup> 印加時において 2 V 程度低かった。同様に、C 濃度が同じで、Si 濃度が異なる試料 TJ#3 と TJ#4 の順方向電圧を比較すると、Si 濃度が高い TJ#2 の順方向電圧は、63 A/cm<sup>2</sup> 印加時において 2 V 程度低かった。以上より、n<sup>+</sup>型 AlGaIn への高 Si ドーピングも、順方向電圧を低減するのに効果的であることが示された。

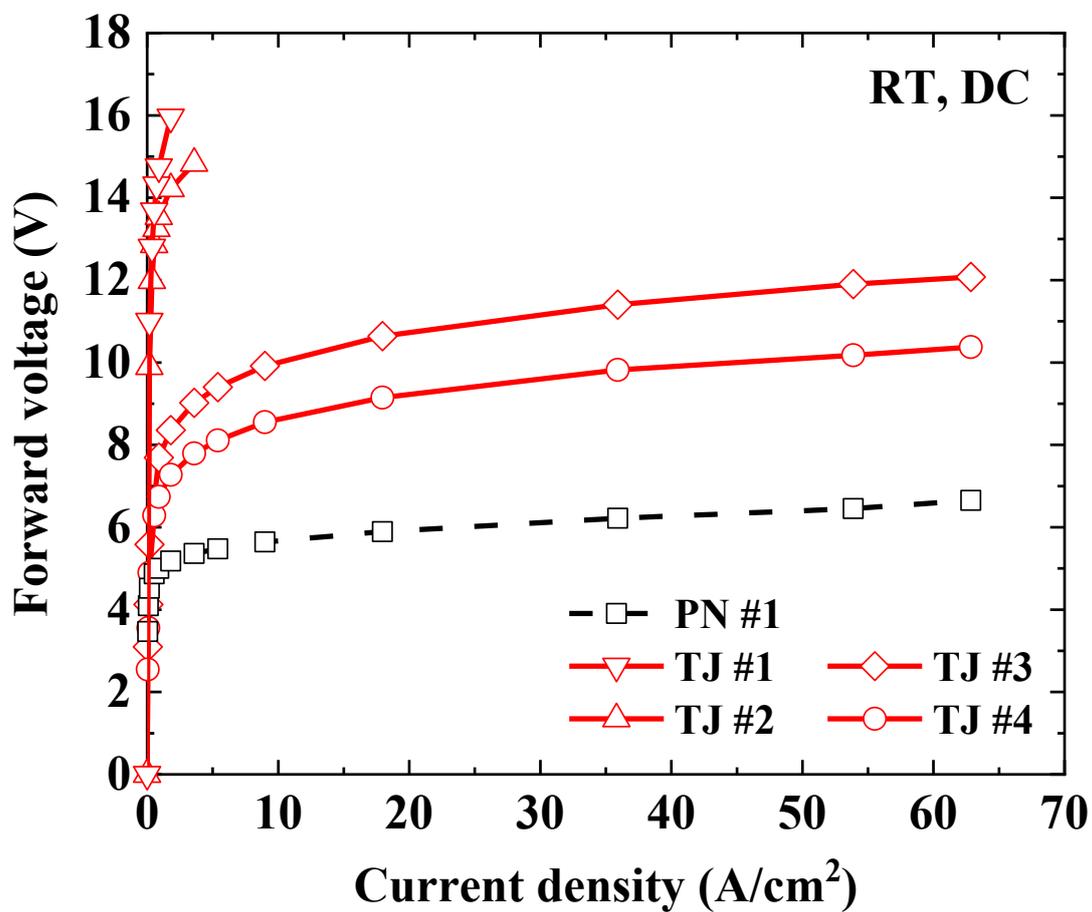


図 3-4 作製した深紫外線 LED (試料 PN#1, TJ#1, TJ#2, TJ#3, TJ#4)の順方向電圧に対する電流密度依存性.

次に、TJLED の光取り出し効率を向上させるため、p 型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN の Al 組成を 60 %にした試料 PN#2 の PN LED と試料 TJ#5 の TJ LED を評価した。試料 PN#2, TJ#5 の深紫外線 LED の順方向電圧に対する電流密度依存性を図 3-5 (a)に、光出力に対する電流電圧特性を図 3-5 (b)にそれぞれ示す。試料 TJ#5 の TJLED は、試料 TJ#1 から TJ#4 の結果から n 型 AlGaN の成長圧力を 100 mbar とし、Si 濃度を  $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、C 濃度を  $3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  となる成長条件で作製した。試料 PN#2 の特性は、DC 63 A/cm<sup>2</sup>印加時、光出力 35.7 mW、順方向電圧 7.2 V、発光波長 285 nm であった。p 型 AlGaN の Al 組成が 50 %から 60 %に増加したことで、PN LED の順方向電圧は、0.6 V 上昇した。また、光出力に対する注入電流依存性は、線形であり、電流ドループの影響を受けていなかった。p 型 GaN コンタクト層と IZO 電極は、それぞれ 3.4 eV 以下と約 2.9 eV 以下のフォトン吸収する。p 型 GaN コンタクト層と IZO 電極での光吸収を計算すると、発光層から放出された深紫外線の発光は、GaN コンタクト層(20 nm)で 30 %吸収され、IZO 電極(200 nm)で残り 70 %すべてが吸収される。一方、試料#5 の TJ LED は、TJ の Al 組成を 10 %高くしても動作し、DC 63 A/cm<sup>2</sup>印加時の光出力は 27.6 mW、順方向電圧は 10.8 V、発光波長は 280 nm であった。この順方向電圧は、試料 TJ#4 の Al 組成 50 %の試料と比較して、0.5 V 上昇した。光出力に対する注入電流依存性は、試料 TJ#5 の場合、電流値が 40 A/cm<sup>2</sup> 以上から非線形となった。

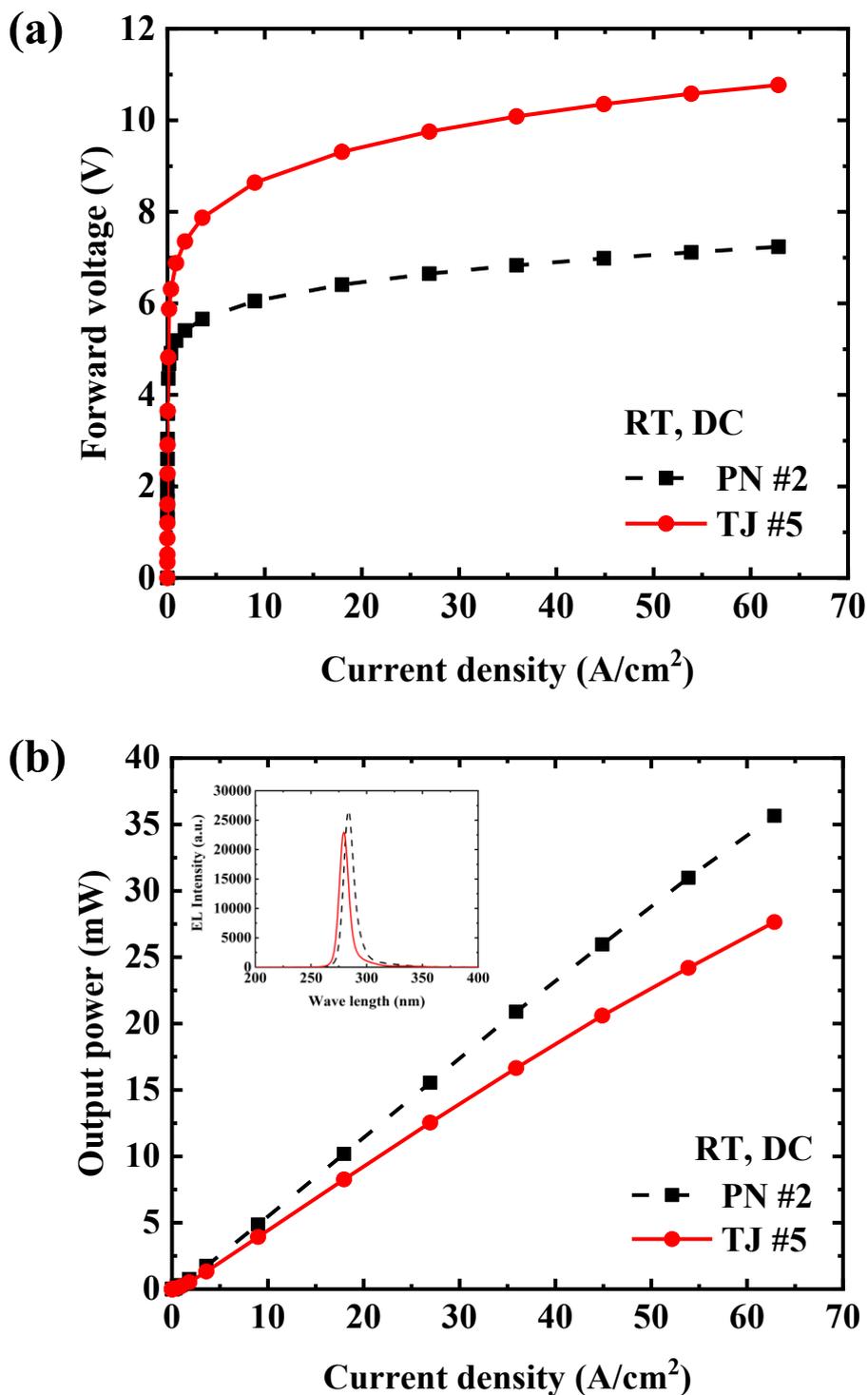


図 3-5 深紫外線 LED (試料 PN#2, TJ#5)の(a) 順方向電圧に対する電流密度依存性と (b)光出力に対する電流密度依存性. 挿入図は, 試料 PN#2 と試料 TJ#5 の発光スペクトルを示す.

### 3-4 AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作メカニズム

本節では、まず n 型 AlGaN の C 濃度が減少したことで、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧が低減した結果について考察する。

AlGaN ホモ接合 TJ に用いた C の取込量が異なる n 型 AlGaN を作製し、ホール効果測定より抵抗率、キャリア濃度、移動度を測定した。これらの試料の Si 濃度は、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で作製した。C の取込量の異なる Si ドープした AlGaN の各電気特性に対する Si 濃度依存性を図 3-6 に示す。C 濃度が  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合、Si 濃度が  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料は高抵抗となり、Si 濃度が  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  より高い試料は半絶縁であった。つまり、C 濃度が  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の Si ドープした AlGaN で構成した AlGaN TJ LED の動作電圧は、TJ 部が半絶縁状態となったことで著しく高くなったと考えられる。一方、C 濃度が  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  場合、n 型 AlGaN は、 $V_{\text{III}}-\text{Si}$  の複合欠陥、及び  $C_{\text{N}}$  の双方が抑制され、すべての試料で n 型を示した。Si 濃度が  $1.2-1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  のときの抵抗率は、 $23-33 \Omega\text{cm}$  であった。つまり、高 Si 濃度ドーピング領域でも、n 型伝導を示し、抵抗率の上昇を抑制できたことで、AlGaN TJ LED の動作電圧が低減したと考えられる。Si ドープした AlGaN は、C 濃度が  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合半絶縁性を示し、C 濃度が  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の場合、n 型を示したことから、n<sup>+</sup>型 AlGaN の不純物濃度は、 $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の間であると考えられる。ここで、TJ LED の動作電圧が低減した 1 つの可能性として、TJ でのポテンシャル障壁が低くなったことが考えられる。n<sup>+</sup>型 AlGaN は、より高いフェルミ準位を形成している可能性がある。もう一つの可能性としては、n<sup>+</sup>型 AlGaN のキャリア濃度が増加したため、TJ でキャリアのトンネリング確率が高くなることが考えられる。つまり、C 濃度を更に低減させることができれば、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧を更に低減できる可能性がある。また、n<sup>+</sup>型 AlGaN へ Si を高濃度ドーピングすると、AlGaN ホモ接合 TJ 部でのキャリアのトンネリング確

率を高め、TJ LEDの動作電圧が低減したと考えられる。

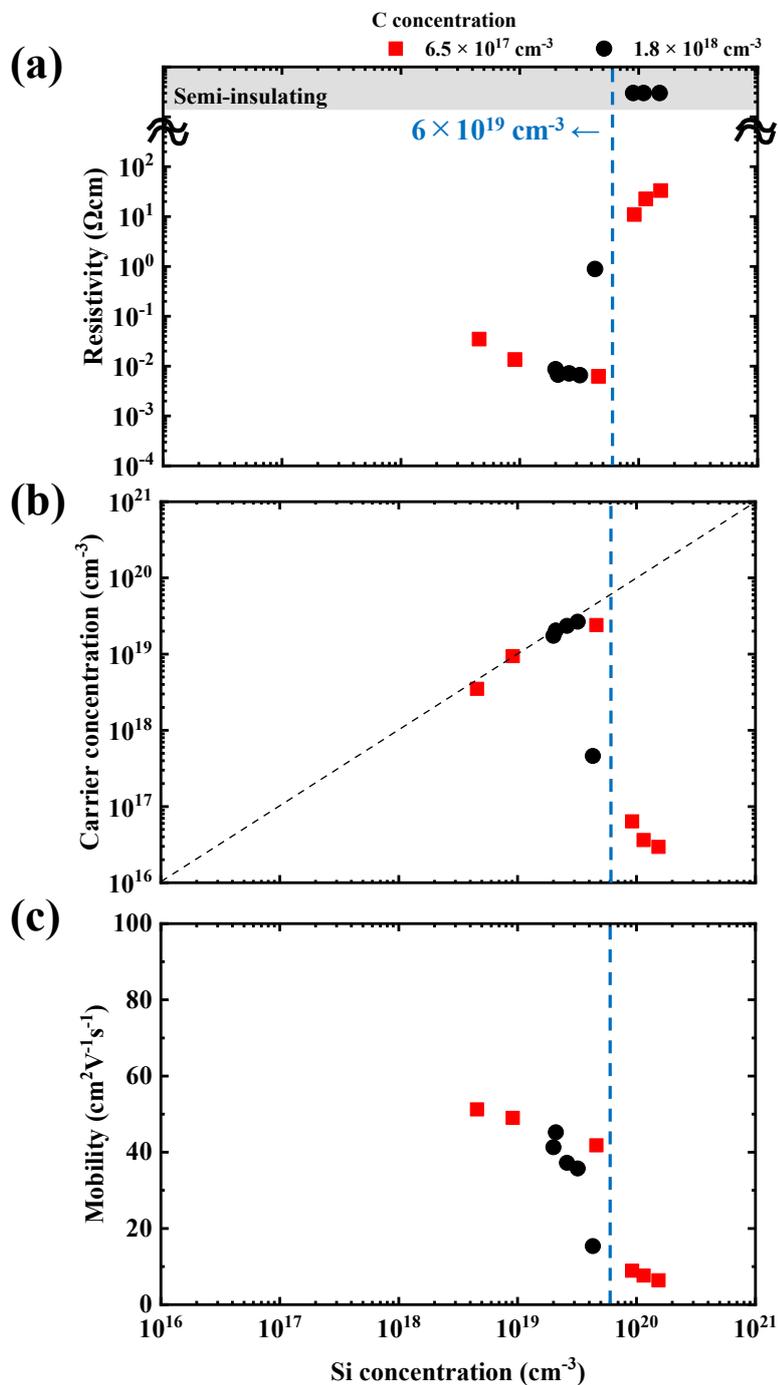


図 3-6 C の取込量の異なる Si ドープした Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N の(a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度に対する Si 濃度依存性.

次に、AlGaN TJ LED の光出力について考察する。試料 TJ#5 の  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  TJ の光出力は、試料 PN#2 の  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  TJ よりも低い。この光出力の低下した要因について議論する。光取り出し効率に関して、p 層側での光の反射について述べる。試料 PN#2 は、p 型層側へ伝搬した光は、IZO 電極ですべて吸収される。一方、試料 TJ#5 の AlGaN ホモ接合 LED の反射率は、高温で熱処理した n 電極が波長 300 nm 以下の UV 光の大部分を吸収するため 20% 以下であるが、TJLED の光取り出し効率は向上していると考えられる。この光出力低下の要因は、特定できていない。この問題を理解するためには、発熱の影響、発光波長依存性などの追加検証が必要であると考えられる。

次に、AlGaN ホモ接合 TJ LED の Mg の活性化、及び発光パターンについて述べる。n 型層に覆われている TJ 構造の p 型層は、表面の n 型層が水素拡散を阻害する<sup>6,7,8,9</sup>。この TJ 構造の p 型層は、水素でパッシベーションされているため、高抵抗化し、TJLED の動作電圧を上昇させる。併せて、電流注入・発光の偏りを引き起こし、光出力の低下させることが考えられる。まず、ステム実装した AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の発光像を、図 3-7 に示す。発光像は、初期の注入電流から、高い均一性を維持した。つまり、AlGaN TJLED は、メサ部端面から、水素が十分脱離し、p 型層中の Mg が活性化されたことを示唆している。この結果は、先行研究で報告されている Kuwano らの結果と一致する<sup>10</sup>。実施した熱処理でメサ端面から H が脱離し、Mg の活性化される距離は、Kuwano らが算出した水素の拡散定数  $9.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  を用いて、おおよそ 50  $\mu\text{m}$  と推測できる。アノードの幅は、図 3-3 示すように、100–120  $\mu\text{m}$  であるため、今回用いた LED パターンであれば、十分に Mg の活性化されたと解釈できる。

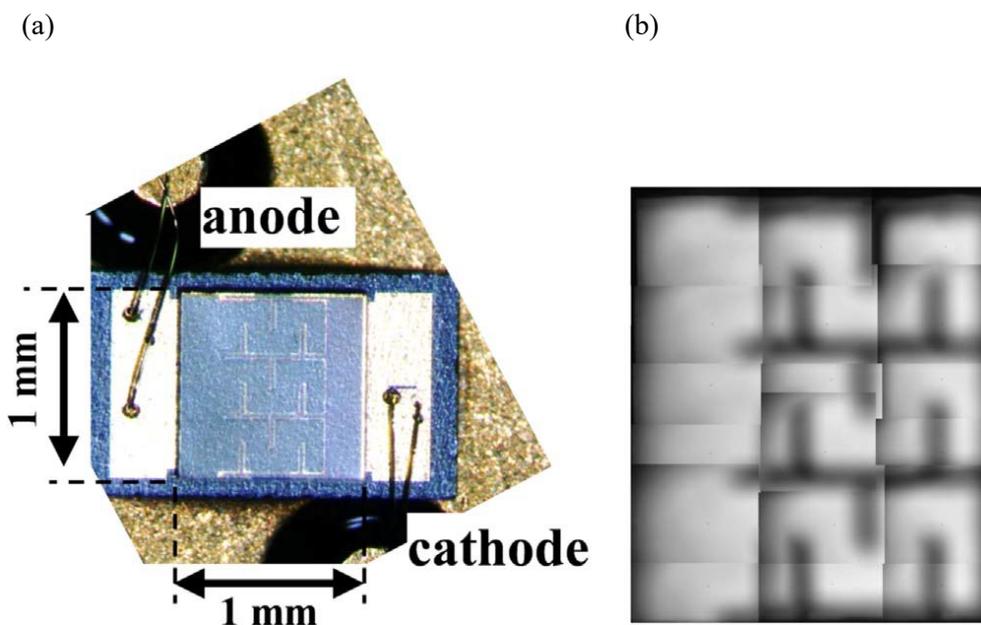


図 3-7 ステム実装した LED チップと、注入電流  $3.6 \text{ A/cm}^2$  印加時の AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の深紫外線発光像。発光像は ARRAY 製の ARTCAM-407UV WOM CCD カメラを使用して撮影。

### 3-5 結言

本章では、補償欠陥を抑制した n 型 AlGaN を TJ 部の n 型層に採用し、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧を試みた。p 型 AlGaN の Al 組成を変えた TJ LED や、TJ 部の n<sup>+</sup> 型 AlGaN の成長条件についても変更し、AlGaN ホモ接合 TJ LED の特性を評価した。その結果を以下にまとめる。

1. TJ 部 n 型 AlGaN の成長条件を変化させた AlGaN ホモ接合 TJ LED の順方向電圧－電流密度依存性。
  - ・ p<sup>+</sup>型 Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N / n<sup>+</sup>型 Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N TJ LED の動作電圧は、DC 63 Acm<sup>-2</sup>印加時において 10.4 V を達成した。
  - ・ n<sup>+</sup>型 AlGaN の C 濃度が  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に低減したことで、順方向電圧が大幅に低減した。
  - ・ n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度が  $6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に増加すると、順方向電圧が 2 V 程度低減した。
2. Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N ホモ接合 TJ LED の電気特性・発光特性
  - ・ 動作電圧は、DC 63 Acm<sup>-2</sup>印加時において 10.8 V を達成した。
  - ・ 光出力、外部量子効率、電力変換効率は、DC 63 Acm<sup>-2</sup>印加時において 27.6 mW, 1.7 %, 0.7 % を達成した。
3. AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作メカニズム
  - ・ n<sup>+</sup>型 AlGaN の C 濃度が高い ([C]:  $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 場合、n<sup>+</sup>型 AlGaN は V<sub>III</sub>－Si の複合欠陥と C<sub>N</sub>の両方のキャリア補償によって半絶縁となったため、TJ LED

の動作電圧が高くなった。

- n<sup>+</sup>型 AlGaN の C 濃度が低い ([C]:  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 場合, n<sup>+</sup>型 AlGaN は 1.2-1.8  $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の Si 濃度でも n 型のキャリア伝導が得られた。その結果, TJ LED の動作電圧が大幅に低減したと考えられる。
- 発光像は, 低電流印加時から均一な発光であった。つまり, AlGaN TJ 構造においても Mg の活性化が十分され, メサ端面から H が脱離したことが示唆された。

#### 参考文献

- <sup>1)</sup> H. Okumura, D. Martin, M. Malinverni, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 072102 (2016).
- <sup>2)</sup> P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, *J. Appl. Phys.* **87**, 1832 (2000).
- <sup>3)</sup> T. Inazu, S. Fukahori, C. Pernot, M. H. Kim, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Yamaguchi, Y. Honda, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 122101 (2011).
- <sup>4)</sup> Y. J. Sung, M. Kim, H. Kim, S. Choi, Y. H. Kim, M. Jung, R. Choi, Y. Moon, J. Oh, H. Jeong, and G. Y. Yeom, *Opt. Express* **27**, 29930 (2019).
- <sup>5)</sup> S. Y. Lee, D. S. Han, Y. G. Lee, K. K. Choi, J. T. Oh, H. H. Jeong, T. Y. Seong, and H. Amano, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9**, 065016 (2020).
- <sup>6)</sup> D. Hwang, A. J. Mughal, M. S. Wong, A. I. Alhassan, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Express* **11**, 012102 (2018).
- <sup>7)</sup> S. Neugebauer, M. P. Hoffmann, H. Witte, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Strittmatter, T. Niermann, M. Narodovitch, and M. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 102104 (2017).
- <sup>8)</sup> A. I. Alhassan, E. C. Young, A. Y. Alyamani, A. Albadri, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Express* **11**, 042101 (2018).
- <sup>9)</sup> T. Narita, K. Tomita, S. Yamada, and T. Kachi, *Appl. Phys. Express* **12**, 011006 (2019).
- <sup>10)</sup> Y. Kuwano, M. Kaga, T. Morita, K. Yamashita, K. Yagi, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JK12 (2013).

## 第4章 AlGaN p-n 接合層の電位分布解析

---

### 4-1 緒言

第3章では、キャリア補償欠陥を抑制した高 Si ドーピング n 型 AlGaN のホモ接合 TJ LED の動作電圧を低減させた。しかし、その AlGaN TJ の伝導メカニズムの解明は更なる動作電圧低減のために重要である。半導体中のドーパント分布によって形成された電位分布解析の最も効果的な方法の 1 つに、透過型電子顕微鏡(Transmission electron Microscope: TEM)技術である電子線ホログラフィー(electron holography: EH)が挙げられる。この手法は、ナノスケールの電位分布を直接観測できる<sup>1,2,3)</sup>。これまでに GaAs や GaN の p-n 接合などの半導体中の電位を測定するために使用されている事例がある<sup>4,5,6)</sup>。本章では、位相シフト電子線ホログラフィー(phase-shifting holography: PS-EH)によって、AlGaN TJ の電位を直接測定し、Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N ホモ接合 TJ の電位分布、及び空乏層幅を導き出し、その伝導メカニズムを解明する。

### 4-2 電子線ホログラフィーの原理

電子線ホログラフィーでは、電子線を 2 つに分け、一方の電子波を試料にあてる。試料を透過した電子波を物体波、他方の電子波を参照波という。これらの電子波を、電子線バイプリズム光学システムを用いて曲げる。これは、図 4-1 に示すように、2 枚の平行平板の間に直径おおよそ 0.5  $\mu\text{m}$  の導電性のワイヤーを張ったものである。このワイヤーに + の電位を印加することで、その両側を通過する電子波は引き寄せられ、観測面

に電子干渉縞パターン（ホログラム）が形成させる。この電子線バイプリズム法は、ホログラムのフレネル縞を防ぐために有効である<sup>3,7,8</sup>。このホログラムから、物体波の位相を再生させる。試料の電位分布は、この位相から算出できる。

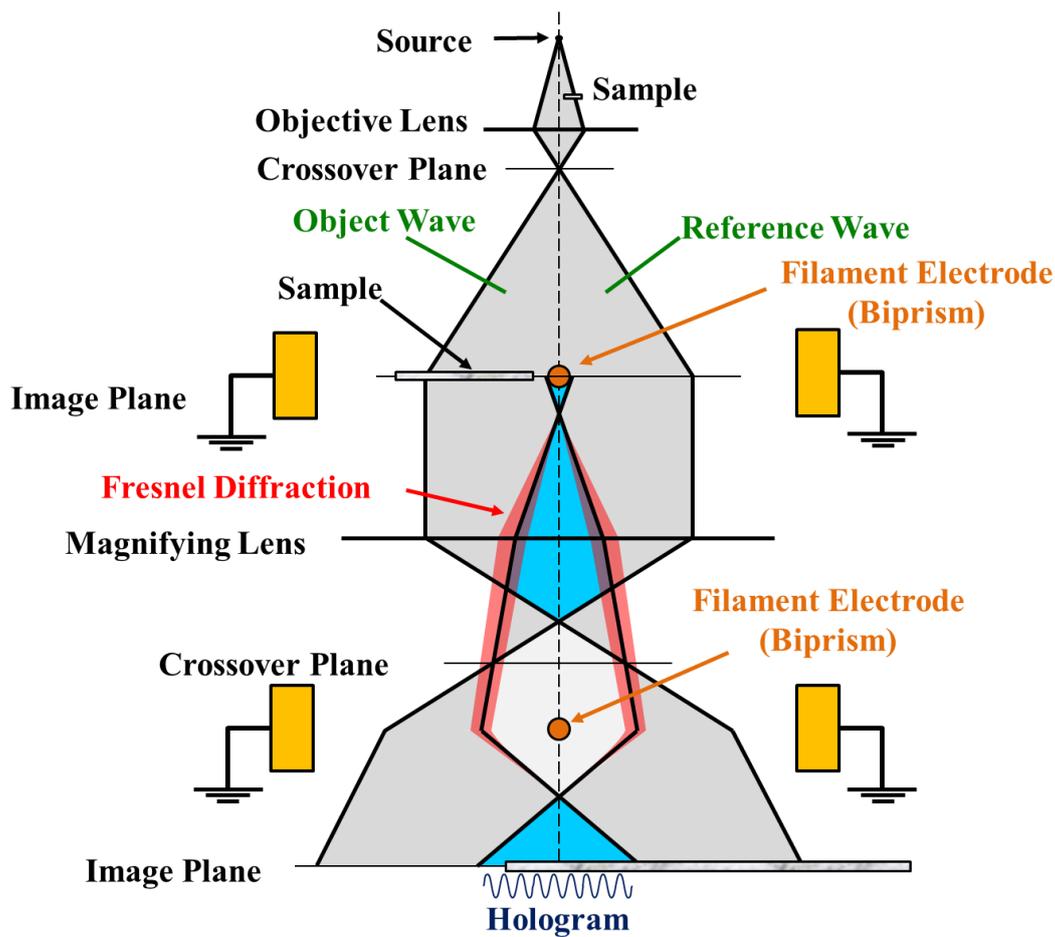


図 4-1 ダブルバイプリズム光学システム PS-EH TEM の光学系の概略図。

すべての物質は、内部電位をもっている。平均的内部電位( $V_0$ )は、材料内の原子静電ポテンシャルの体積平均として、式 4-1 のように定義される<sup>9)</sup>。

$$V_0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{式 4-1})$$

$\Omega$  と  $V(\mathbf{r})$  は、それぞれ材料の体積と材料内の静電ポテンシャルである。大抵の場合、 $V(\mathbf{r})$  は不明であり、 $V_0$  を計算するには材料内の静電ポテンシャルを近似することが必要とされる。最も単純でよく用いられる近似は non-binding approximation<sup>10)</sup> が用いられ、式 4-2 のように示される。

$$V_0 = \frac{h^2}{2\pi m_0 q \Omega} \sum_j f_j(0) \quad (\text{式 4-2})$$

$f_j(0)$  は、電子の前方（角度  $0^\circ$ ）散乱の原子散乱振幅である。 $f_j(0)$  の合計は、ユニットセル内の  $j$  個の原子に対して、計算される。 $h$ ,  $m_0$ ,  $q$  は、それぞれプランク定数、電子の質量、素電荷である。電子線ホログラフィーは、厳密には、平均的な内部電位を観測している。半導体内に含まれるドーパントは、極めて微量であるため、図 4-2 (a) に示すように、n 型層でも、p 型層でも単独で存在する場合、結晶としての内部電位はほとんど変わらない。一方、図 4-2 (b) に示すように、n 型層と p 型層を接合させる(p-n 接合を形成すると)、フェルミ準位のシフトによって、内部電位もシフトし、n 型層と p 型層の界面に内部電位差が生じる。電子線ホログラフィーは、この形成された内部電位差を計測することができ、バンド構造の電位分布を分析することができる。

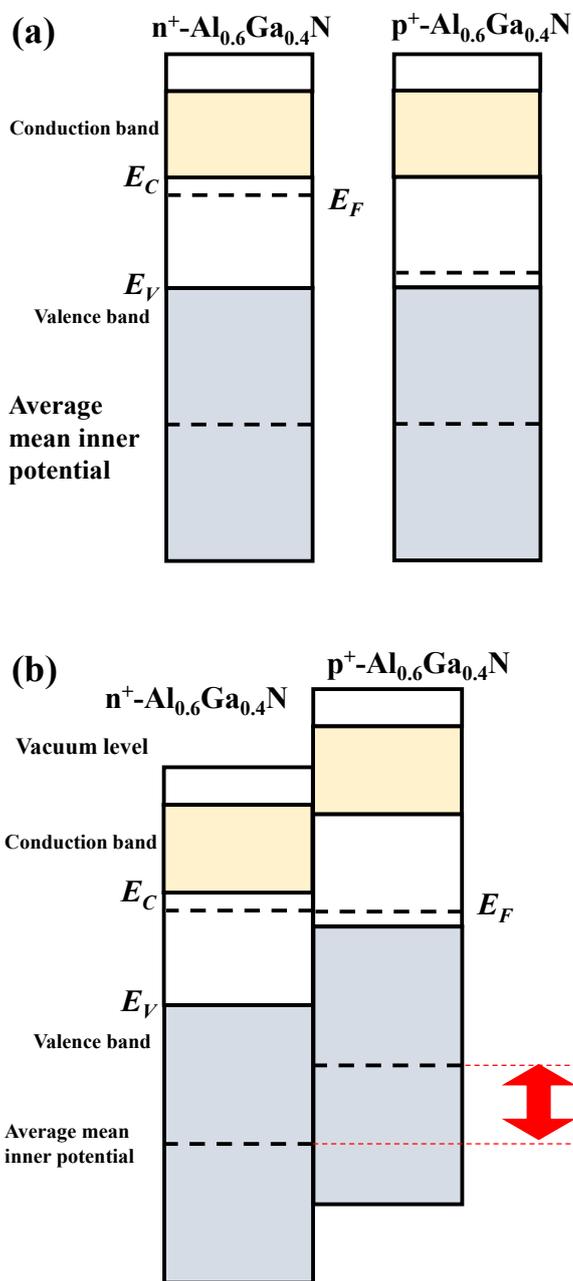


図 4-2 (a)  $n^+$ 型 AlGaN と  $p^+$ 型 AlGaN のバンド図. (b) AlGaN p-n 接合のバンド図.

赤矢印は内部電位差を示す.

## 4-3 電子線ホログラフィーの観察方法及び解析方法

分析試料は、第4章で用いた試料 TJ#5 の AlGaN ホモ接合 TJ LED を用いた。デバイス構造の概略図を図 4-3 に示す。デバイス構造の詳細は 3-2 節を参照されたい。チップ化された試料を、図 4-4 に示すように、収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)により、電極面の上部から削り出し、厚さ 350 nm に薄膜加工した。チャージアップ抑制のため、試料の周りにカーボンコーティング処理を厚さ 20 nm 施した。測定は、ホログラフィー電子顕微鏡(HF-3300EH)を用いて、ダブルバイプリズムシステムを使用して実施した。干渉縞の間隔は、9 nm であった。ホログラムの撮影は、4k x 4k CCD カメラ(Gatan UltraScan 4000)を用いて、観察面上で、1 ピクセルが 0.17 nm に対する倍率で実施した。続いて、ホログラムから、試料の電位に相当する物体波の位相を測定した。電子回折による位相エラーを抑制するため、試料を面内方向から 0.7 ° 傾斜させて観察した。しかし、この TEM 像の各層の界面は、試料を傾けた影響で、±4 nm 程度ぼやけている。

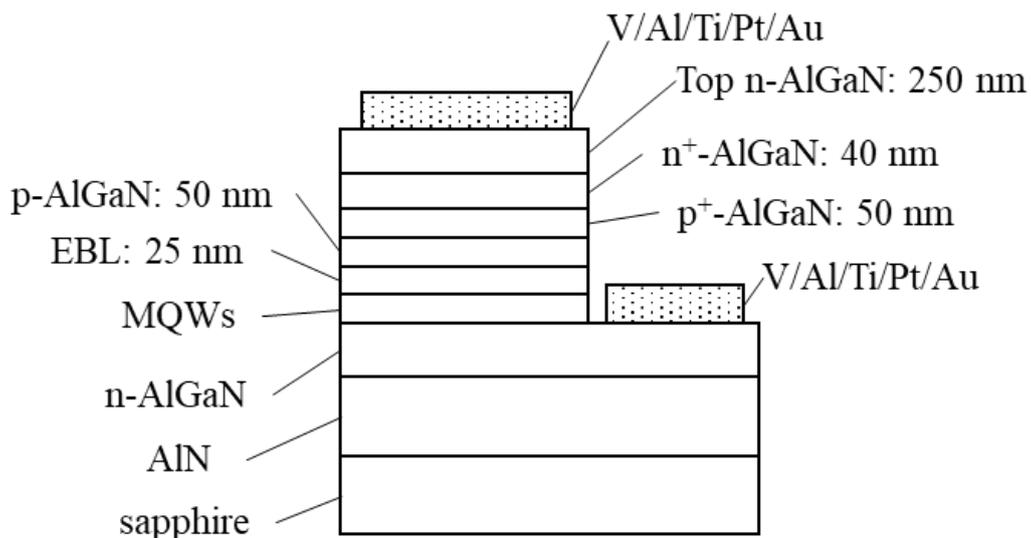


図 4-3 AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED のデバイス構造.

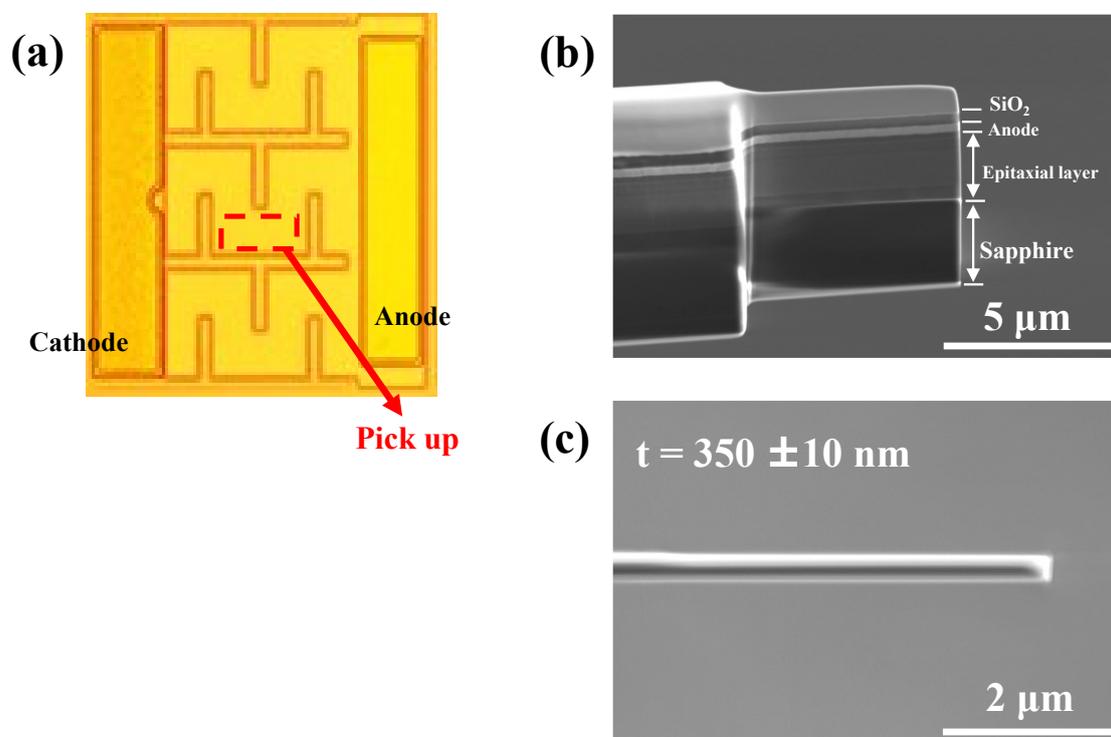


図 4-4 (a) LED チップパターン, (b) (a)の赤点線から FIB で削り出した試料片の鳥瞰像, (c) LED チップの表面から垂直方向にみた観察試料の断面像. (c)の試料片は, (b)の試料片から FIB で再加工し, エピタキシャル層からアノードまでに薄膜にしている. チャージアップを防ぐために, 試料片のアノード面とエピタキシャル層面に C を 20 nm ずつ蒸着している.

電位による位相差は、式 4-3 に示すように、電子のエネルギー( $eE$ )を電子の軌道に沿って、足し合わせたものに比例する。電子線が透過した結晶は、原子、もしくは、分子で構成されているため、物質の内部電位は、 $\Delta V$ に比例して位相が変化する。

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda E} \oint_c V ds \quad (\text{式 4-3})$$

つまり、試料の位相は、試料の内部電位に比例して変化するため、試料の電位： $\Delta V$  は、測定した位相から下記の式 4-4 を用いて算出することができる<sup>11)</sup>。

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda E} \Delta V t \quad (\text{式 4-4})$$

$\Delta\phi$  : 物体波の位相差,  $\lambda$  : 電子線の波長 (定数),  $E$  : 電子線の加速電圧によって決まる定数(加速電圧 200 kV であれば  $E \sim 172$  kV),  $t$  : 試料の有効な膜厚である\*。\*試料の有効な膜厚は、実際の試料膜厚より、表面からの空乏化、FIB 加工時の表面ダメージ、p-n 接合内部でのリーク等が要因で、実際よりも薄くなる。試料の電荷密度： $Q$  は、式 4-4 から得られた電位を用いて、試料膜厚に対して2回微分することで算出することができ、式 4-5 のように表す。

$$Q = -\epsilon \frac{d^2 \Delta V}{d^2 t} \quad (\text{式 4-5})$$

$\epsilon$  は、比誘電率である。観測される位相の分布は、式 4-5 からわかるように、試料の厚さの分布に相当する。

#### 4-4 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション層の位相分布

AlGaN ホモ接合 TTLED の断面 TEM 像, 位相像, 及び位相分布を図 4-5 (a), (b), 及び(c)に示す. 断面 TEM 像は, 図 4-5 (a)に示すように, Al 組成の異なる AlGaN 界面や, 電極と AlGaN の界面などのヘテロ接合界面が鮮明に観測されているが, AlGaN TJ (p-n 接合) が存在する領域にコントラストの変化が観測されてない. つまり, AlGaN ホモ接合 TJ の Al 組成は同一組成であることを示している. 一方, ホログラムにおいては, 図 4-5 (b)に示すように, TEM 像で観測されなかった TJ 界面での位相の曲がりの確認された. この曲がり, 試料の電位により電子の位相が変化したことを示している. また, 図 4-5 (c)の位相分布より各層の界面で位相が変化していることが鮮明に確認された. 不純物濃度分布と位相分布を比較するために, 図 4-5 (b)中の四角白点線で囲った部分の断面 TEM 像, ホログラム, 及び位相分布を抽出し, それぞれ図 4-6 (a), (b), 及び(c)に示す. 加えて, AlGaN TJ 部の Mg と Si の不純物濃度分布は, 図 4-6 (d)に, 図 4-6 (a), (b), 及び(c)と比較させる. AlGaN ホモ接合 TJ の不純物濃度分布は, PCOR-SIMS によって分析した. この分析から, AlGaN TJ 層の p<sup>+</sup>型 AlGaN と n<sup>+</sup>型 AlGaN は, 両方とも Al 組成が約 60%であることが示された. この結果は, TEM 像でのコントラスト差がないこととも一致した. n<sup>+</sup>型 AlGaN の位相は, TJ 界面に近づくにつれてシフトしている. これは, 電位が高くなったことを意味する. 一方, p<sup>+</sup>型 AlGaN の位相は, TJ 界面付近で最も低い値を示す. TJ 界面付近の位相差は, 4-2 節で述べたように, p<sup>+</sup>型 AlGaN と n<sup>+</sup>型 AlGaN の電位差を示す<sup>8,12)</sup>. したがって, 各 AlGaN 層は, ドーパントに対応する極性を持ち, 位相分布は, 不純物濃度分布とよく一致していることが示された. 以上より, AlGaN TJ は, p-n 接合が形成されていることが明らかになった.

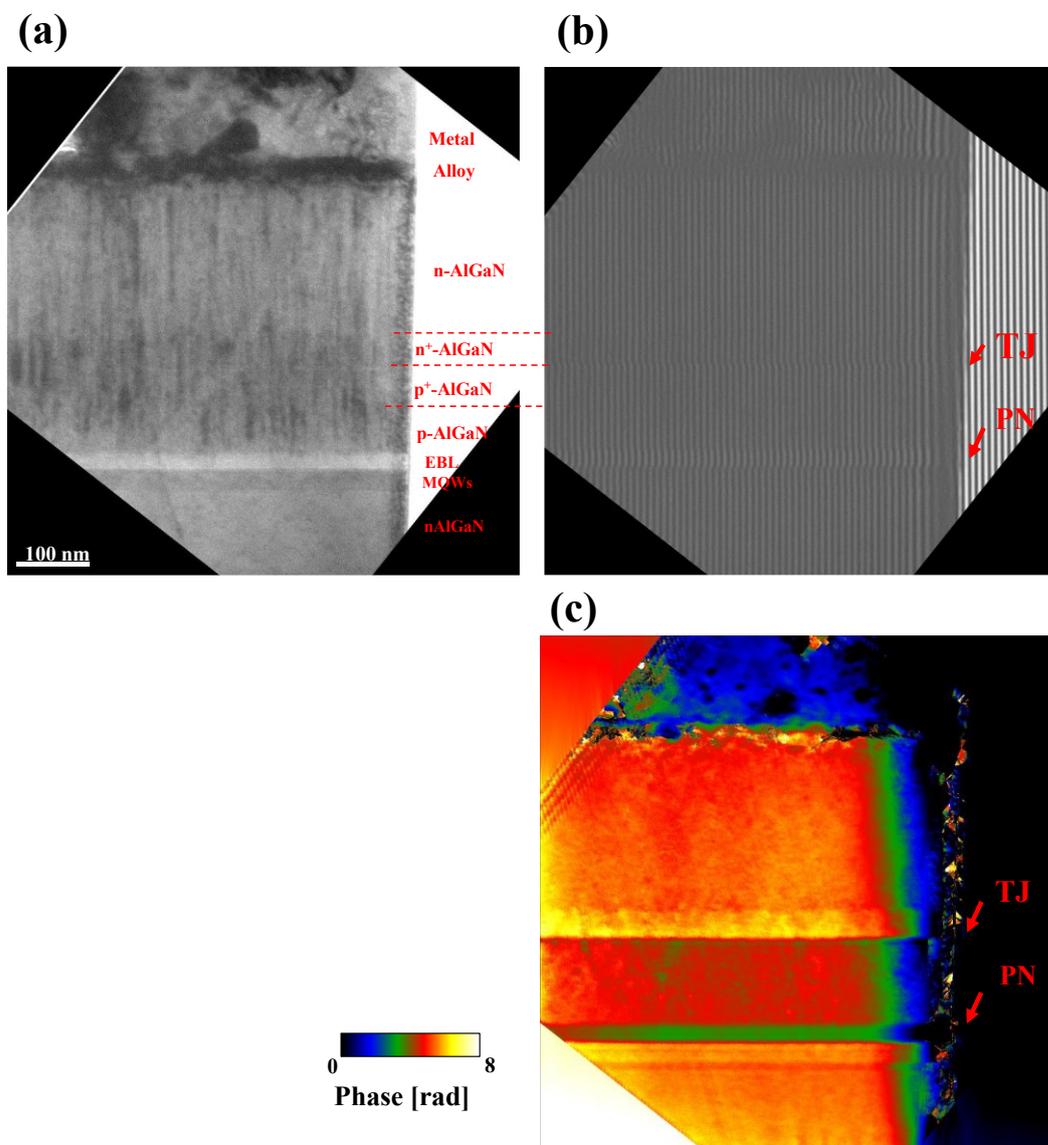


図 4-5 AlGaIn TJ 深紫外線 LED の試料の(a) 断面 TEM 像, (b) ホログラム, (c) 位相像. (b)中の白点線枠から矢印方向に抽出した断面 TEM 像, 位相分布は, 図 4-6(c)に示す.

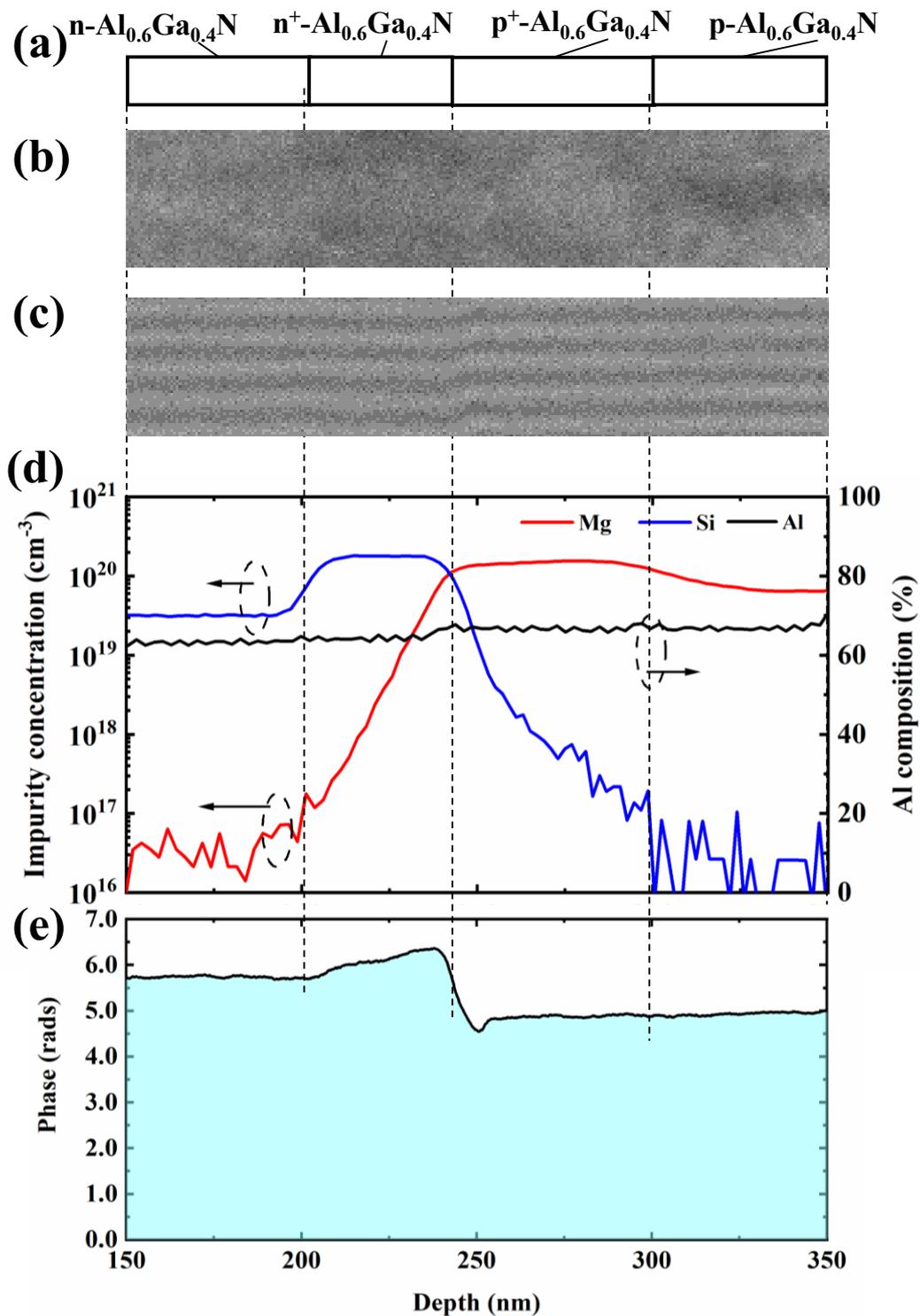


図 4-6 AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED 試料の PS-EH 観察. (a) 層構造, (b) 断面 TEM 像, (c) 電子干渉縞パターン (ホログラム), (d) 不純物濃度分布, 及び (e) 位相分布.

## 4-5 AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション層の電位分布と電荷密度分布

本節では、4-4節で計測した位相分布から、電位と電荷密度を算出する。AlGaIn ホモ接合 TJ の電位分布と電荷密度分布は、4-2節で示した式 5-1 と、式 5-2 を用いて算出した。p<sup>+</sup>型 AlGaIn と n<sup>+</sup>型 AlGaIn の電位差は、Al 組成 60% の AlGaIn のビルトインポテンシャルが 4.84 eV であると仮定した。分析試料断面の概略図を図 4-7 に示す。有効な膜厚は、式 5-5 から、ビルトインポテンシャルが 4.84 eV となるように、フィッティングして算出し、57.5 nm と算出された。Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>In のボーイングパラメータは、1 eV を用いた<sup>13)</sup>。また、表面から 6 nm 程度は、空乏化していると仮定した。また、有効な膜厚： $t$  の値は、FIB 処理による表面枯渇と損傷のため、実際の試料の膜厚よりも小さくなったと考えられる<sup>14,15,16)</sup>。

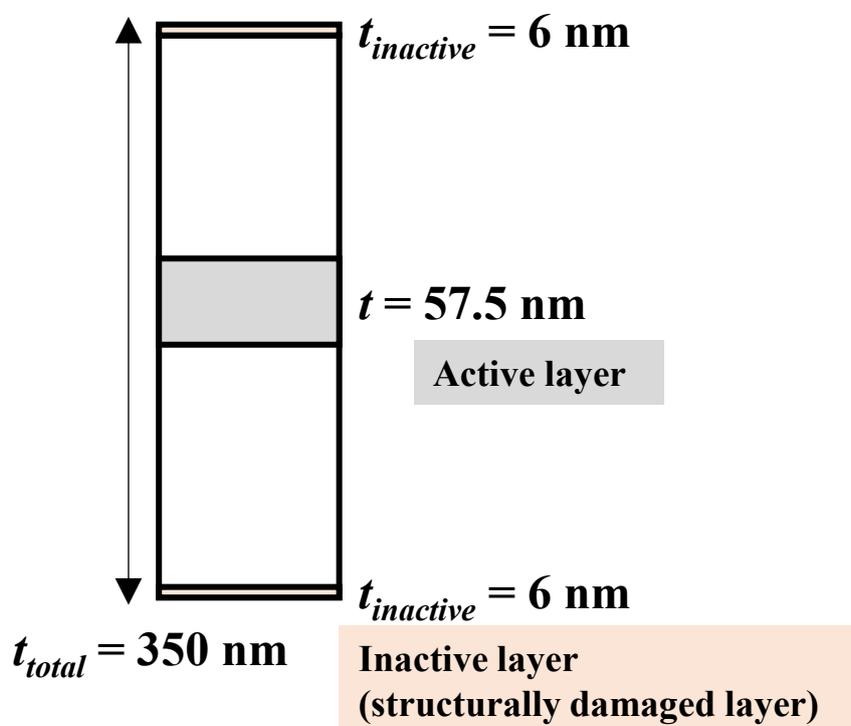


図 4-7 分析試料断面の概略図。

算出した電位分布と電荷密度分布は、図 4-8 に示す。AlGaIn TJ の空乏層幅は、図 4-8 (凡例：赤線)に示す電荷密度分布から、AlGaIn TJ の界面付近に約 10 nm と観測された。ここで、空乏層幅を電位分布の最大点と最小点の間の距離として定義した。TJ 界面において、 $n^+$ 型 AlGaIn の電位は最も高く、 $p^+$ 側 AlGaIn の電位は最も低くなっている。TJ 界面の  $p^+$ 型 AlGaIn では、電位が -1 V 程度低くなっており、空乏層が TJ 界面から  $p^+$ 型 AlGaIn に 5 nm 程度広がっている。また、TJ 界面の  $p^+$ 型 AlGaIn と  $n^+$ 型 AlGaIn の電荷密度は、図 4-8 の電荷密度分布から、共に、約  $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられた。つまり、この TJ 部では、Mg と Si は、ほとんどイオン化していると解釈できる。また、 $n^+$ 型 AlGaIn と  $n$ 型 AlGaIn の界面には、Si 濃度の差から空乏層が広がり、電位差が生じている<sup>17)</sup>。 $n^+$ 型 AlGaIn 層中の電位差についても同様に、TJ 界面付近のほとんどの Si がイオン化した部分と TJ 界面から 20 nm 程度離れた部分の Si のイオン化率の差によって、空乏層が形成し、電位差が生じたと考えられる。

更に、この PS-EH での分析結果を議論するために、SiLENSe を用いて、バンドシミュレーションを実施した。このバンドシミュレーションは、PCOR-SIMS によって得られた不純物濃度分布を反映させ、実際により近いバンド計算をし、分析結果と比較した<sup>18)</sup>。図 4-8(凡例：黒線)は、PCOR-SIMS によって得られた Mg, 及び Si の不純物濃度分布を反映したシミュレーションしたバンド図と、AlGaIn ホモ接合 TJ の電荷密度分布を示す。バンドシミュレーションから算出された空乏層幅は約 10 nm と算出され、PS-EH から算出された空乏層とよく一致した。理想的な構造を想定した空乏層幅は 4 nm である。つまり、このシミュレーション結果は、AlGaIn ホモ接合 TJ での Mg と Si の両方の不純物拡散がキャリアを補償させ、空乏層が広がったことを示唆している。 $p^+$ 型 AlGaIn と  $n^+$ 型 AlGaIn の電荷密度分布は、PS-EH によって測定された電位分布を式 4-2 で微分するため電位のノイズが増長され、図 4-8 に示すように電荷密度分布のノイズは大きい。電荷密度分布をより正確に測定するためには、PS-EH の精度を向上させる必要があ

る。また、TJ 界面付近の電位の谷から生じる p<sup>+</sup>型 AlGaN 側で、 $7-8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の正、及び負の電荷スパイクが観察された(図 4-8 内の赤矢印(→))で示す)。これらの電荷スパイクは、TJ 界面の近くでドーパントの凝集によって引き起こされる可能性があるが、現状その起源は不明である。得られた結果のノイズや電荷スパイクの解釈については、PS-EH 法の更なる技術発展が必要と考えられる。

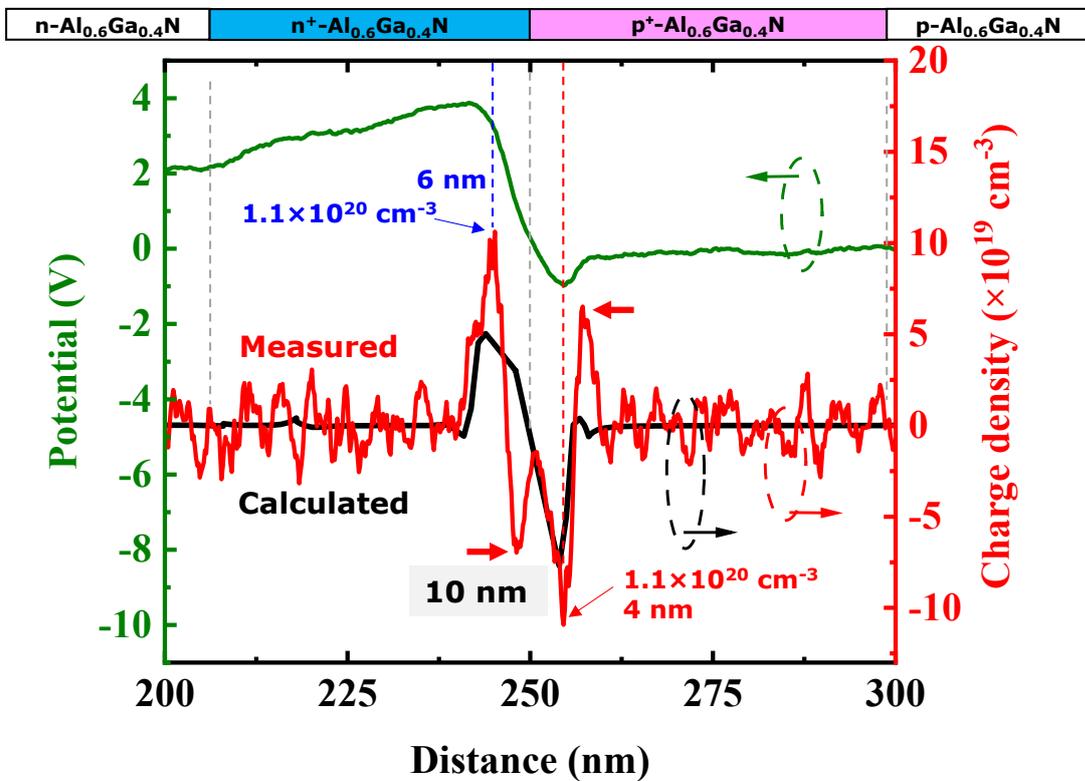


図 4-8 AlGaN ホモ接合 TJ 層の電位分布と電荷密度分布。緑線：測定された位相から算出した AlGaN TJ の電位，黒線：電位から算出した電荷密度分布，赤線：Mg と Si の拡散を考慮したバンド計算から算出した電荷密度分布。空乏層幅は、TJ 界面付近の電荷密度の最大値と最小値の間の距離として定義。赤矢印(→)は、正、負の電荷スパイクを示す。

## 4-6 結言

本章では、第3章で作製した  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  ホモ接合 TJ LED の TJ 部を電子線ホログラフィーによって、位相分布を観測、解析することで、電位分布を可視化した。また、電位分布から電荷密度分布を算出し、バンドシミュレーションを用いて計算した電荷密度分布と比較し、考察した。本検討から得られたの知見を以下にまとめる。

### 1. AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション層の位相分布

- AlGaN ホモ接合 TJ には p-n 接合が形成されていることが明らかになった。
- AlGaN ホモ接合 TJ 部の空乏層幅は 10 nm であった。
- AlGaN TJ の位相はドーパントタイプ、ドーパント濃度に対応していることがわかった。

### 2. AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション層の電位分布と電荷密度分布

- TJ 付近の  $\text{n}^+$ 型 AlGaN と  $\text{p}^+$ 型 AlGaN の電荷密度は共に  $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。
- TJ 付近の Mg と Si は、ほとんどイオン化していることが明らかになった。

### 3. 電荷密度分布における解析結果とバンドシミュレーションとの比較

- 電子線ホログラフィーから算出した電荷密度分布は、バンドシミュレーションから Mg と Si の拡散を考慮して算出した電荷密度分布とよく一致した。
- Mg と Si の不純物の拡散が TJ 部の空乏層幅を拡げている。

## 参考文献

- <sup>1)</sup> Q. Ru, J. Endo, T. Tanji, and A. Tonomura, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2372 (1991).
- <sup>2)</sup> Q. Ru, G. L. Lai, K. Aoyama, J. Endo, and A. Tonomura, *Ultramicroscopy* **55**, 209 (1994).
- <sup>3)</sup> K. Yamamoto, I. Kawajiri, T. Tanji, M. Hibino, and T. Hirayama, *J. Electron Microscopy* **49**, 31 (2000).
- <sup>4)</sup> S. Anada, K. Yamamoto, H. Sasaki, N. Shibata, Y. Hori, K. Kinugawa, A. Imamura, and T. Hirayama, *J. Appl. Phys.* **122**, 225702 (2017).
- <sup>5)</sup> S. Neugebauer, M. P. Hoffmann, H. Witte, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Strittmatter, T. Niermann, M. Narodovitch, and M. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 102104 (2017).
- <sup>6)</sup> S. Anada, K. Yamamoto, H. Sasaki, N. Shibata, M. Matsumoto, Y. Hori, K. Kinugawa, A. Imamura, and T. Hirayama, *Microscopy* **68**, 159 (2019).
- <sup>7)</sup> K. Harada, A. Tonomura, Y. Togawa, T. Akashi, and T. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3229 (2004).
- <sup>8)</sup> M. R. McCartney, D. J. Smith, R. Hull, J. C. Bean, E. Voelkl, and B. Frost, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2603 (1994).
- <sup>9)</sup> E. Völkl, *Introduction to Electron Holography*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 271.
- <sup>10)</sup> L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin, **288**, 27.
- <sup>11)</sup> A. Tonomura, *Advance in Physics*, **41**, 59 (1992).
- <sup>12)</sup> J. Cai and F. A. Ponce, *J. Appl. Phys.* **91**, 9856 (2002).
- <sup>13)</sup> F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **92**, 4837 (2002).
- <sup>14)</sup> T. Sato, K. Nakano, H. Matsumoto, S. Torikawa, I. Nakatani, M. Kiyohara, and T. Isshiki, *J. Phys. Conf. Ser.* **902**, 012019 (2017).
- <sup>15)</sup> W. D. Rau, P. Schwander, F. H. Baumann, W. Höppner, and A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2614 (1999).
- <sup>16)</sup> Z. Wang, T. Hirayama, K. Sasaki, H. Saka, and N. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 246 (2002).
- <sup>17)</sup> K. Yamamoto, K. Nakano, A. Tanaka, Y. Honda, Y. Ando, M. Ogura, M. Matsumoto, S. Anada, Y. Ishikawa, H. Amano, and Tsukasa Hirayama, *Microscopy*, **69**, 1 (2020).
- <sup>18)</sup> SiLENSe—software tool for LED bandgap engineering, (<https://str-soft.com/devices/silense/>).

## 第5章 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション構造の最適化

---

### 5-1 緒言

第4章では、第3章で作製した AlGaN ホモ接合 TJ の電位分布を可視化した。分析した電位分布から算出した空乏層幅は、約 10 nm であった。また、この AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$  で 10.8 V と高い。この AlGaN TJ の膜厚は、空乏層幅が約 10 nm に対して、 $n^+$ 型 AlGaN と  $p^+$ 型 AlGaN の総膜厚が 90 nm と厚いため、AlGaN TJ の層構造の最適化が必要である。本章では、第3章で作製した AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧を更に低減するため、TJ のドーピング濃度、総膜厚異なる様々な構造の AlGaN TJ LED の作製し、デバイス構造の最適化を行った。

### 5-2 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション LED の動作電圧と不純物ドーピング濃度の関係

本節では、TJ の  $n^+$ 型 AlGaN の Si と  $p^+$ 型 AlGaN の Mg のドーピング濃度について検討する。3-3節では、TJ の  $n^+$ 型 AlGaN に Si を高濃度にドーピングにすることで、動作電圧が低減することを示した。しかし、 $n^+$ 型 AlGaN の最適な Si のドーピング濃度まで検証できていない。第2章で述べたように高濃度に Si をドーピングすると  $n$ 型 AlGaN の抵抗率が增大するため、TJ の  $n^+$ 型 AlGaN の Si 濃度には最適値があると考えられる。また、 $p$ 型 AlGaN についても 1-9-1 項で述べたように、Mg を高濃度にドーピングすると、 $V_N^{3+}$ のキャリア補償によって  $p$ 型 AlGaN の抵抗率が增大するため、 $p^+$ 型 AlGaN

の Mg 濃度にも最適値があると考えられる。

本章で作製した AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の構造は、3-2 節に示した試料 TJ#5 と同一構造をベースとし、p<sup>+</sup>型 AlGaN と n<sup>+</sup>型 AlGaN の Al 組成は、共に 60% とした。デバイス構造の概略図を図 5-1 に示す。

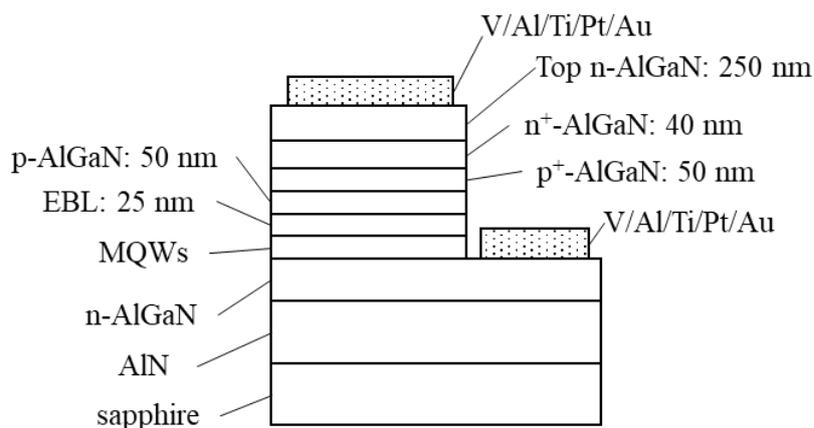


図 5-1 AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の層構造。

AlGaN TJ LED の動作電圧に対する n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度依存性を評価した。その結果を図 5-2 に示す。n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度を  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加させると、TJ LED の動作電圧は減少した。Si 濃度が  $1.8 - 2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の n<sup>+</sup>型  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  の抵抗率は図 3-6 に示したように、 $23 - 33 \Omega\text{cm}$  であるため、TJ LED の動作電圧の増加は、n<sup>+</sup>型  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  の抵抗率より 0.02 V となる。つまり、n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度が  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  までの TJ LED の動作電圧の低減は、高 Si ドーピングによる空乏層幅の縮小と考えられる。しかし、TJ LED の動作電圧は、Si 濃度が  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えると急激に増加した。この動作電圧が増加した要因は、第 3 章で述べた  $V_{\text{III}}-n\text{Si}$  の複合体の自己補償による n<sup>+</sup>型 AlGaN の抵抗率の増大によると考えられる<sup>1,2,3)</sup>。

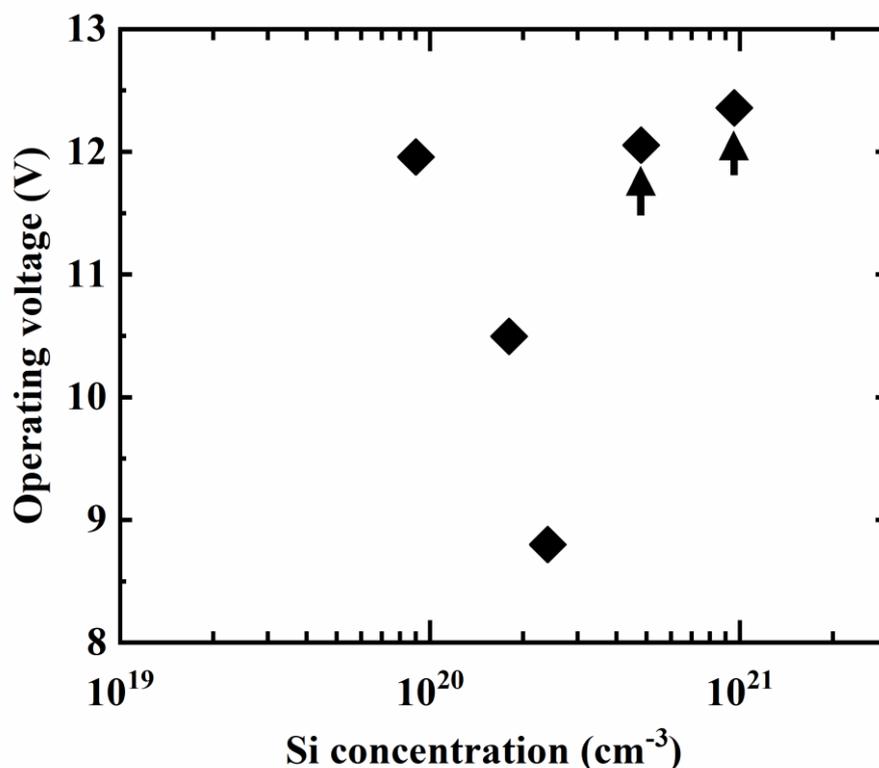


図 5-2 AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧に対する n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度依存性.

p<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚と Mg 濃度を、それぞれ 23 nm と  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で固定した。黒矢印の付いた試料は、SiH<sub>4</sub> のマスフローコントローラの制限を受けたため、成長速度を変更することによって、作製した。

次に、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧と p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度の関係について述べる。AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧に対する p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度依存性を図 5-3 に示す。Mg 濃度が  $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加されると、AlGaN TJ LED の動作電圧は減少した。この動作電圧の低減は Mg の高ドーピングにより空乏層幅が縮小したと考えられる。Mg 濃度が約  $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えると、動作電圧は緩やかに増加する傾向を

示した。

高 Mg ドーピングした p<sup>+</sup>型 AlGaN の抵抗率は、V<sub>N</sub><sup>3+</sup>の影響によって高抵抗化する<sup>4,5)</sup>。高 Mg ドーピングした p 型 AlGaN の抵抗率は、Nakarmi らにより、室温でおおよそ 10<sup>5</sup> Ωcm と報告されている<sup>4)</sup>。つまり、p<sup>+</sup>型 AlGaN の抵抗率の増大が空乏層幅の縮小した効果を上回ったため、TJ LED の動作電圧が増加したと考えられる。

AlGaN TJ への最適なドーピング濃度はそれぞれ Si 濃度  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg 濃度  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることがわかった。

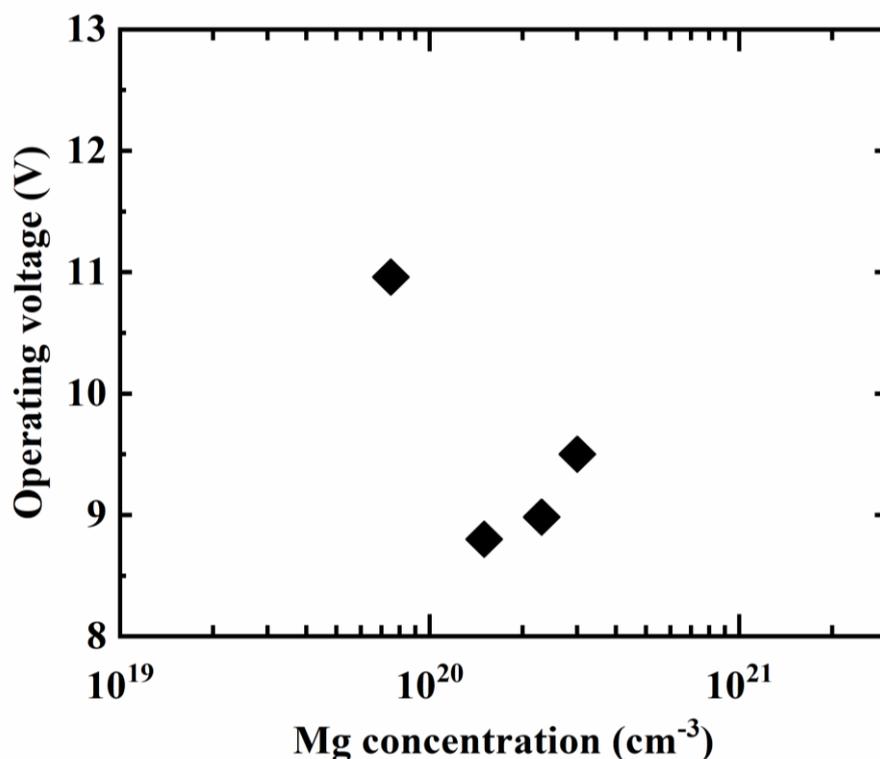


図 5-3 AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧に対する p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度依存性。

n<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚と Si 濃度を、それぞれ 23 nm と  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で固定した。

## 5-3 AlGaN トンネルジャンクション構造と電気特性及び発光特性の関係

本節では、TJLED の動作電圧を更に低減させるため、AlGaN ホモ接合 TJ 層の膜厚に関して検討する。加えて、TJ 部の p<sup>+</sup>型 AlGaN と n<sup>+</sup>型 AlGaN のそれぞれのドーピング濃度の相関関係が動作電圧に与える影響を調べる。そのため、p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度と n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度を変えた TJ LED も作製した。作製した TJ LED の TJ 部の p<sup>+</sup>型 AlGaN と n<sup>+</sup>型 AlGaN のドーピング濃度及び TJ の膜厚を、表 5-1 と表 5-2 にまとめる。

表 5-1 AlGaN TJ LED の p<sup>+</sup>型 AlGaN の Mg 濃度と n<sup>+</sup>型 AlGaN の Si 濃度、及び SiLENSe によって計算された TJ 層の空乏層幅の要約。

Sample structure	[Mg] in p <sup>+</sup> -AlGaN ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	[Si] in n <sup>+</sup> -AlGaN ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Calculated depletion layer width (nm)
(i)	1.5	1.8	9.8
(ii)	1.5	2.4	9.0
(iii)	3.0	1.8	10.4
(iv)	3.0	2.4	11.8

表 5-2 AlGaN TJ の総膜厚、p<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚、及び、n<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚の要約。

Total thickness (nm)	p <sup>+</sup> -AlGaN thickness (nm)	n <sup>+</sup> -AlGaN thickness (nm)
90	40	50
45	20	25
22.5	10	12.5
11.5	5.0	6.5
5.8	2.5	3.3

AlGaIn TJ LED の動作電圧に対する AlGaIn ホモ接合 TJ 層の総膜厚依存性を図 5-4 に示す。ここで、動作電圧は電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時の値を示す。AlGaIn ホモ接合 TJ LED の最も低い動作電圧は、構造(ii)の TJ 総膜厚が 23 nm の構造で 8.8 V を示した。これらの様々な膜厚、ドーピング濃度で作製した TJ LED の動作電圧には、3 つの特徴的な傾向があった。1 つ目は、構造(ii)及び(iv)の Si を高濃度ドーピングした TJ LED が構造(i)及び(iii)の Si を低濃度ドーピングした TJ LED よりも低い動作電圧を示した。また、SiLENSe を用いてバンドシミュレーションした構造(i)と構造(iii)の空乏層幅は、表 5-1 に示したように、それぞれ 9.8 nm と 10.4 nm であった<sup>6)</sup>。このバンドシミュレーションは、AlGaIn TJ 層の界面からの Mg と Si の拡散を考慮して計算された。高濃度に Si をドーピングした場合、Si が p<sup>+</sup>型 AlGaIn 層へ拡散し、高濃度に Mg をドーピングした場合、Mg が n<sup>+</sup>型 AlGaIn 層へ拡散する。拡散したドーパントはキャリアを補償し、空乏層幅を広げる。つまり、n<sup>+</sup>型 AlGaIn の Si 濃度、及び p<sup>+</sup>型 AlGaIn の Mg 濃度には、最適値があることが示された。本検討での最適な構造は、構造(ii)の Si 濃度が  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Mg 濃度が  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることがわかった。

2 つ目に、構造(ii)及び(iii)の AlGaIn TJ の膜厚が約 12 nm になるまで、TJ の総膜厚の減少とともに AlGaIn TJ LED の動作電圧は直線的に減少している事である。n<sup>+</sup>型 AlGaIn による LED の動作電圧上昇は、上記で述べたように 0.02 V であるため、p<sup>+</sup>型 AlGaIn の直列抵抗が TJ LED の抵抗の主要な要素であるといえる。動作電圧に対する p<sup>+</sup>型 AlGaIn の膜厚依存性を図 5-5 に示す。n<sup>+</sup>型 AlGaIn の直列抵抗を無視すると、構造(ii)及び(iii)に対する p<sup>+</sup>型 AlGaIn の抵抗率は、それぞれ  $5500 \text{ } \Omega\text{cm}$  及び  $4700 \text{ } \Omega\text{cm}$  と算出された。以上より、AlGaIn TJ LED の動作電圧を低減するために、p<sup>+</sup>型 AlGaIn を薄膜にすることが効果的であることが明らかになった。

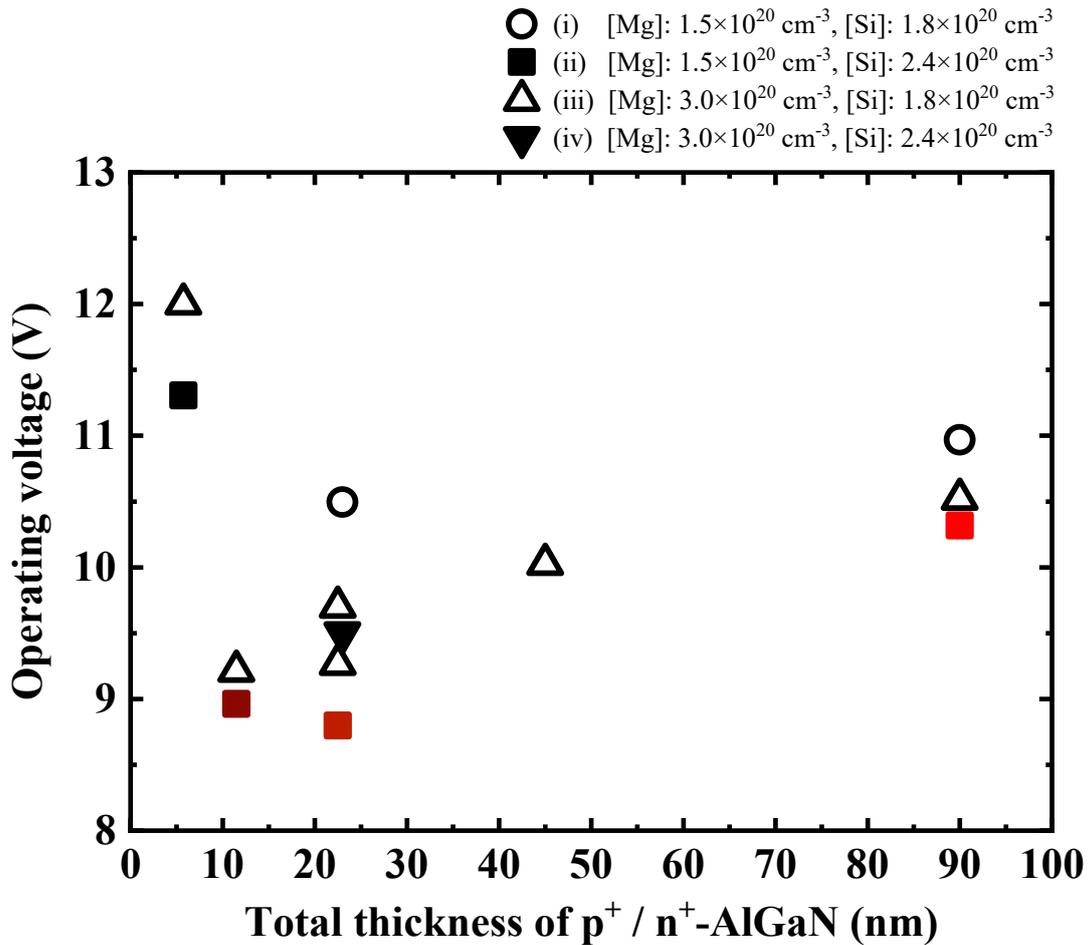


図 5-4 TJ 深紫外線 LED の動作電圧に対する AlGaN ホモ接合 TJ の総膜厚依存性.

最後に、AlGaN TJ の総膜厚が 12 nm 未満になると、動作電圧が著しく増大した。構造(ii)と(iii)の空乏層幅は、SiLENSe<sup>6)</sup>を用いたバンドシミュレーションによって、それぞれ 9.0 nm と 10.4 nm と計算されている。ここで、Mg と Si の高濃度ドーピングによる自己補償欠陥は、補償されるキャリアの濃度を正確に決定することができないため、シミュレーションパラメータには考慮していない。これらの空乏層幅は、SIMS による Mg と Si の濃度分布のみを考慮し算出された。動作電圧が著しく増大した TJ の総膜厚は、バンドシミュレーションによって計算された空乏層幅より薄い。この結果は、空乏層幅

が TJ の総膜厚よりも大きいことを示唆している。したがって、AlGaN TJ の総膜厚が 12 nm 未満の場合、AlGaN TJ の空乏層幅が広がり、動作電圧が増大したと考えられる。Mg と Si の過剰なドーピングは“n<sup>+</sup>型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN への Mg と Si の拡散”と“V<sub>N</sub><sup>3+</sup> 及び V<sub>Mg-nSi</sub> の複合体などの欠陥形成によるキャリア補償”の両方の影響を受け、TJ 層の抵抗率が増加したと考えられる。

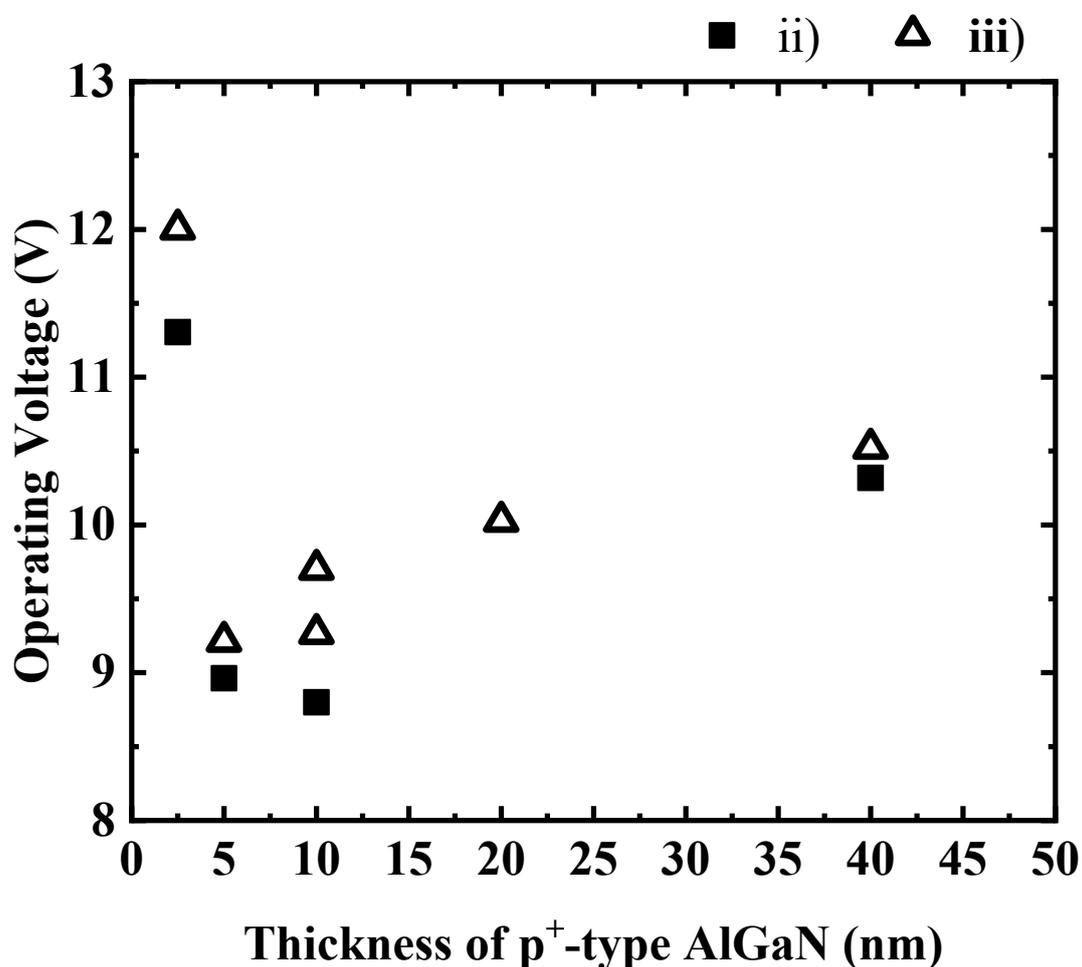


図 5-5 AlGaN ホモ接合 TJLED の動作電圧に対する p<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚依存性。縦軸は、室温 DC 印加電流密度 63 Acm<sup>-2</sup>での動作電圧。n<sup>+</sup>型 AlGaN の直列抵抗を無視できるほど小さいと仮定し、x 軸を p<sup>+</sup>型 AlGaN の膜厚とする。

次に、本章までに実験的に得られた空乏層幅と、理想的なドーパント分布を仮定して算出された空乏層幅を比較する。理論計算から算出した空乏層幅に対する n<sup>+</sup>型 AlGaIn のドナー濃度(N<sub>d</sub>)の関係を図 5-6 に示す。p-n 接合でのトンネリング確率T<sub>t</sub>は、Wentzel-Kramers-Brillouin 近似法(WKB 法)の下で、式 5-1 を用いて算出することができる<sup>7,8,9,10</sup>。WKB 法は、空間内の変化が緩慢である障壁の問題に一般的に適応できる方法である。

$$T_t \cong \exp\left(\int_0^{w_d} \sqrt{\frac{2m_t^* E_g x}{\hbar^2 w_d}} dx\right) = \exp\left(-\frac{4}{3}\left(\frac{2m_t^* E_g}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} w_d\right) \quad (\text{式 5-1})$$

ここで、E<sub>g</sub>はバンドギャップエネルギー、qは素電荷、k<sub>B</sub>はボルツマン定数、Tは温度、p-n 接合部の空乏層幅は w<sub>d</sub>である。バンドギャップエネルギーの算出は、ボーイングパラメータを 1eV を用いた<sup>11</sup>。また、m<sub>t</sub><sup>\*</sup>は、トンネル電流に対する電子の有効質量: m<sub>t</sub><sup>\*</sup> (m<sub>t</sub><sup>\*</sup>=(1/m<sub>hh</sub>+1/m<sub>e</sub>)<sup>-1</sup>, m<sub>hh</sub>: 正孔の有効質量, m<sub>e</sub>: 電子の有効質量)である。この計算は、m<sub>t</sub><sup>\*</sup>=0.22 を用いて算出した。トンネリング確率は、バンドギャップエネルギーが低く空乏層幅が狭いほど高くなる傾向であることがわかる。第4章の PS-EH、及び、本章のバンドシミュレーションから算出した AlGaIn TJ の空乏層幅の値もプロットした。空乏層幅は、ドナー濃度が高くなるにつれて、空乏層幅が狭くなる傾向がある。しかし、本章までに、計測された空乏層は、図 5-6 に示した計算値と比べて大きな値を示した。これは、第4章と本章で述べたように、Mg と Si の拡散によって、各々の層でキャリア補償が起こり、空乏層幅を広げたと考えられる。

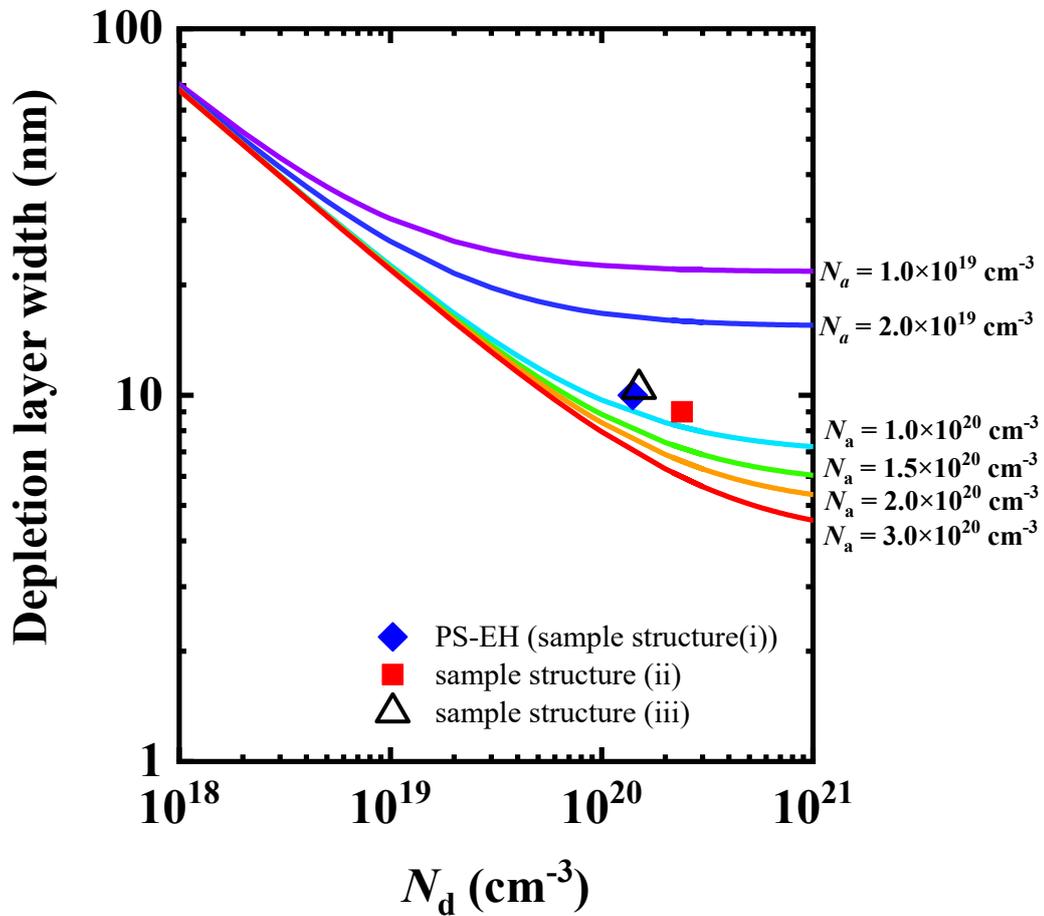


図 5-6 AlGaN TJ の空乏層幅と n<sup>+</sup>型 AlGaN のドナー濃度( $N_d$ )の関係. p<sup>+</sup>型 AlGaN のアクセプタ濃度( $N_a$ )は,  $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  から  $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで変更した.

n 型半導体の伝導帯から p 型半導体の価電子帯への電子のトンネル電流は, ポテンシャル障壁を通り抜けるトンネリング確率を用いて, 式 6-1 に表す<sup>12,13,14,15</sup>).

$$J_t = \frac{q}{2\pi\hbar} \int_0^{E_{v,0}^{(p)}} n(E) p(E) T_t(E) dE \quad (\text{式 5-2})$$

$n(E)$ は, n 型層側における価電子帯の  $E$  のエネルギー準位に占める電子濃度,  $p(E)$ は,

p型層側における伝導帯の  $E$  のエネルギー準位に占める正孔濃度である。トンネル電流は、正孔濃度と電子濃度、及びトンネリング確率の積を電界分布の最小値 (=0) から、TJ 界面の電界の最大値まで積分することで表される。

Okumura らによって分極アシストトンネリング(GaInN などの中間層)を用いない GaN ホモ接合 TJ 構造での伝導が報告されている<sup>16)</sup>。GaN TJ でのキャリアのトンネリング確率は、 $N_a = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  でおおよそ  $10^{-33}$  であった。AlGaN TJ でのキャリアのトンネリング確率とドナー濃度の関係を図 5-7 に示す。本研究で作製した TJLED のキャリアのトンネリング確率は、おおよそ  $10^{-32}$  であり、計算上では非常に低い。AlGaN TJ の空乏層幅は、4-5 節と同様に SiLENSe を用いたバンドシミュレーションから、TJ 界面からの Mg と Si の不純物の拡散を抑制できれば、構造(ii)においてはおおよそ 7 nm まで縮小ができる。図 5-7 より AlGaN TJ の空乏層を 7 nm まで縮小できると、キャリアのトンネリング確率はおおよそ  $10^{-25}$  まで向上できる。例えば、低温成長<sup>17)</sup>や低転位化<sup>18)</sup>などの手法で TJ 界面からの不純物拡散を抑制できれば、トンネリング確率が高くなり、更なる AlGaN TJ LED の動作電圧の低減が期待できる。

最後に3種類(AlGaN ホモ接合, GaN 中間層, もしくは, GaInN 中間層を用いた AlGaN ヘテロ接合)の AlGaN TJLED の動作電圧に対する AlGaN TJ の Al 組成依存性について、図 5-8 にまとめた。本研究で得られた動作電圧は、報告されている TJLED の動作電圧の中で、最も低い値を示した。

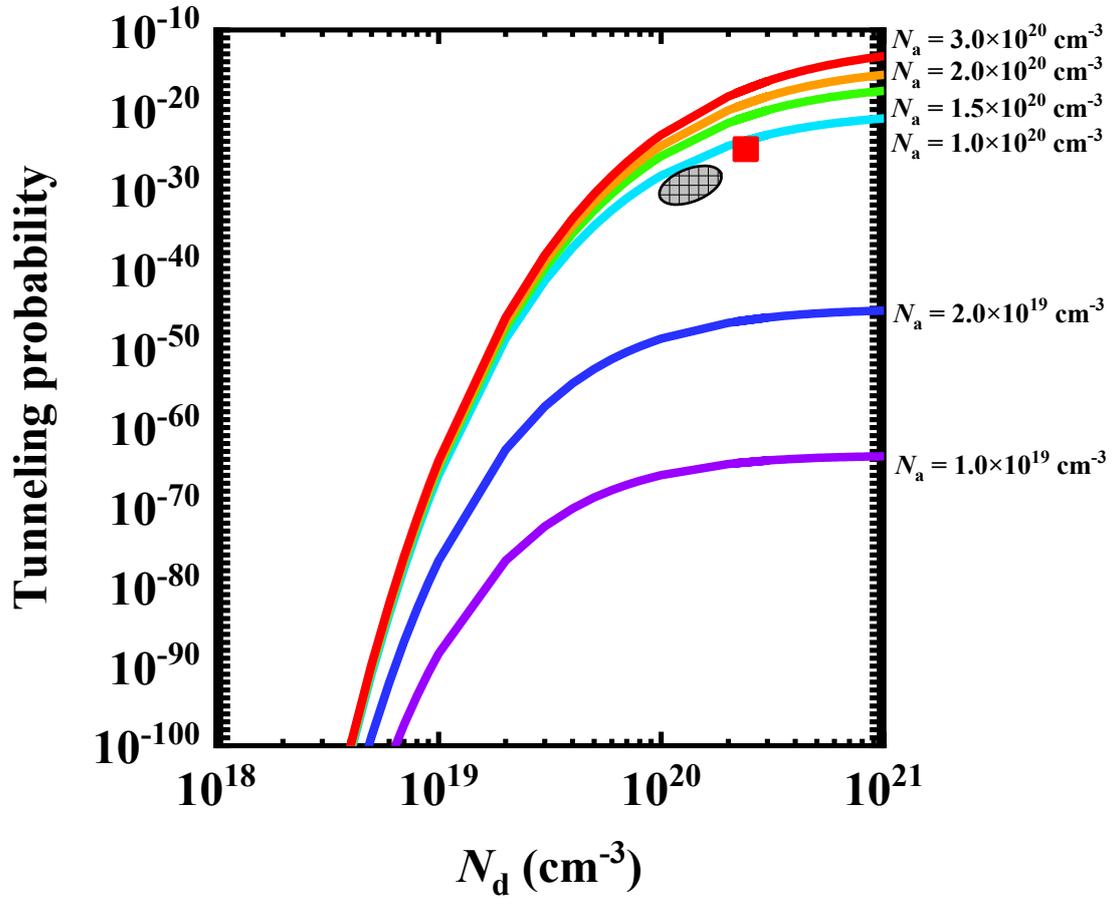


図 5-7 AlGaN TJ でのキャリアのトンネリング確率と n<sup>+</sup>型 AlGaN のドナー濃度( $N_d$ )の関係. p<sup>+</sup>型 AlGaN のアクセプタ濃度( $N_a$ )は,  $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  から  $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで変更した. 本検討結果から予測される構造(ii)の TJLED のトンネリング確率を編込み丸シンボル(⊗)で示す. また, TJ 界面からの Mg と Si の不純物の拡散を抑制した AlGaN TJ のトンネリング確率を星シンボル(■)で示す.

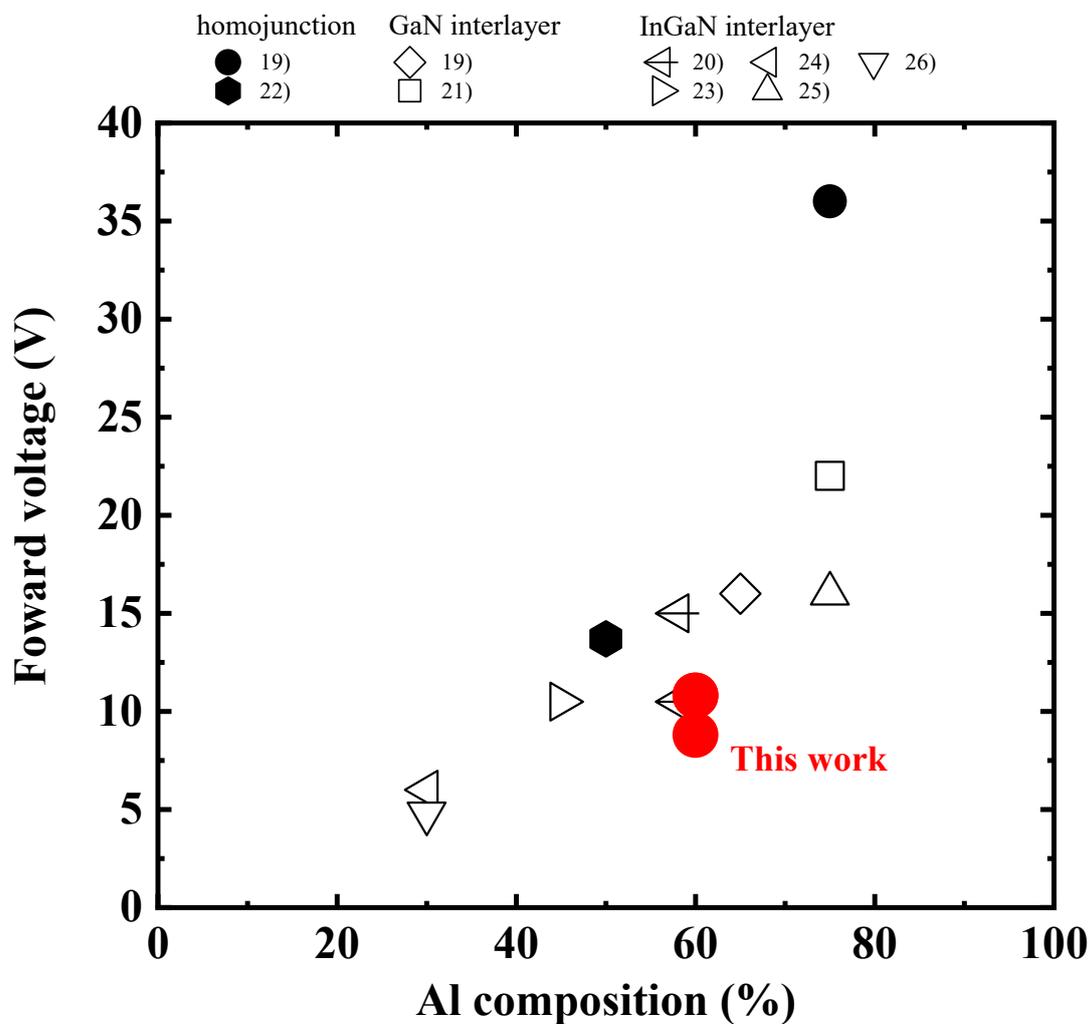


図 5-8 AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧に対する AlGaN TJ の Al 組成依存性.

19,20,21,22,23,24,25,26). 他研究機関から報告されたデータは、白抜きと黒塗りつぶしの記号で

示し、本研究の結果は、赤塗りつぶし (●) で示す。

試料構造(ii)の AlGaIn ホモ接合 TJLED の電流密度の順方向電圧特性を図 5-9 に示す。AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、DC 63 A/cm<sup>2</sup>印加時、8.8 V を示した。しかし、PN 接合 LED と比較すると、依然として、1.6 V 高いため、更なる動作電圧低減が必要である。すべての試料の中で最大の電力変換効率は、DC 63 A/cm<sup>2</sup>印加時、試料構造(ii)の AlGaIn ホモ接合 TJ LED の 0.64 %であった。電力変換効率は、AlGaIn TJ の総膜厚が 90 nm の試料（第4章 TJ#5）と比べて、0.1 %改善した。この電力変換効率の改善効果が低い原因は、光出力が低下したためである。試料構造(ii)の光出力に対する電流密度依存性を図 5-10 に示す。

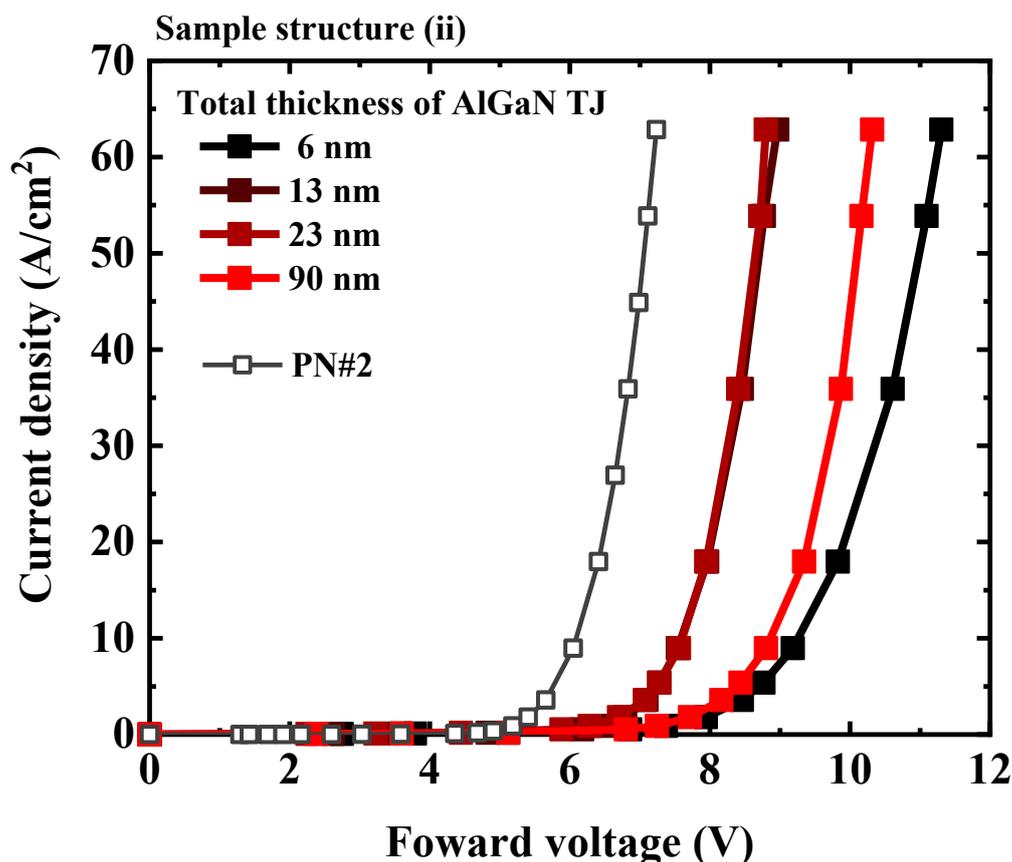


図 5-9 AlGaIn TJ 膜厚を変更した AlGaIn ホモ接合 TJ LED の電流密度に対する順方向電圧。記載データは、試料構造(ii)の特性を示す。比較として、第 3 章で示した試料 PN#2 を白抜き四角（□）シンボルで示す。

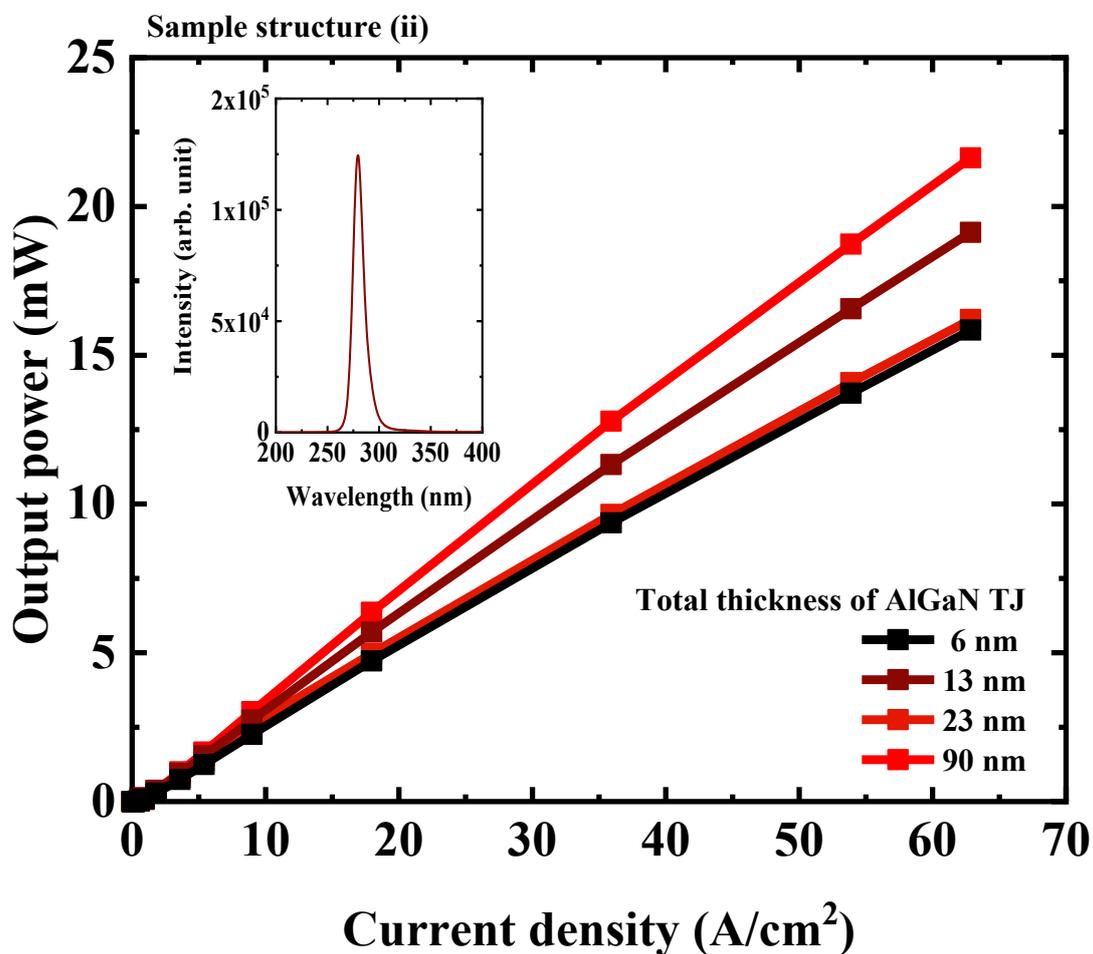


図 5-10 AlGaIn TJ 膜厚を変更した AlGaIn ホモ接合 TJ LED の光出力に対する電流密度依存性. 記載データは, 試料構造(ii)の特性を示す. 挿入図は, 発光スペクトル示し, 発光波長は, 279 nm であった.

AlGaIn ホモ接合 TJ LED の発光波長は, 279 nm であり, 光出力は, 室温で DC  $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時で 15.5–21.6 mW の異なる光出力を示した. これらの光出力は, 光共振器効果の影響を受け, AlGaIn TJ 層の厚さによって変化した可能性がある<sup>27)</sup>. 発光層から発光し

た光と電極で反射した光は干渉し、光の強めあい・弱めあいが生じる。その光出力強度 ( $E_{\text{total}}$ )は、以下の式から算出できる。

$$|E_{\text{total}}| = \int \{w_0^2 + w_r^2 + 2w_0w_r \cos(\pi + \Phi + \Phi')\} d\theta \quad (\text{式 5-3})$$

$w_0$  は発光した光の振幅、 $w_r$  は反射鏡で反射した光の振幅、 $\Phi$  は反射鏡での反射による位相シフト、 $\Phi'$ は光路長の違いによる位相シフトである。また、光路長の違いによる位相シフトは以下の式から算出できる。

$$\Phi' = 2\pi \frac{2d \cos\theta}{\lambda_n} = 2\pi \frac{2nd \cos\theta}{\lambda} \quad (\text{式 5-4})$$

$d$  は発光層から反射鏡までの距離、 $\theta$  は反射鏡への入射角、 $\lambda_n$ は物質中の波長、 $\lambda$ は発光波長、 $n$  は物質の屈折率である。反射鏡での反射による位相シフト( $\Phi$ )は、電極に依存する<sup>28)</sup>。この位相シフトが、光の干渉強度の最大値と最小値の位置を変化させる。GaInN/GaN の MQWs を有する LED において、発光層から反射鏡までの距離によって光出力強度が変化することが報告されている<sup>29)</sup>。光共振効果により、光出力強度が最大で 2 倍程度変化すると報告されている<sup>29)</sup>。また、深紫外線 LED においても同様に、光出力強度が最大で 1.8 倍程度変化することが報告されている<sup>27)</sup>。

本研究で作製した TJ LED の構造において、式 5-3 と式 5-4 を用いて光共振効果を考慮した光出力強度のシミュレーションをした。電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$ 印加時の TJ LED の光出力とシミュレーションした光出力強度を、図 5-11 に示す。シミュレーションした光出力強度は、アノードから発光層までの距離によって振幅した。TJ の総膜厚を変更した AlGaIn ホモ接合 TJ LED の光出力は、シミュレーションした光出力強度の振幅と重

なった。シミュレーションした光出力強度は、最大で3倍程度変化している。発光層から反射鏡までの距離を最適化することで、AlGaIn ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の光出力の増加が見込める。また、深紫外線 LED の場合、可視光 LED に比べて短波長であるため、光出力強度が振幅する周期が短い。つまり、発光層から反射鏡までの膜厚の変化に対して光出力の変化が大きい。深紫外線 LED では、発光層から反射鏡までの膜厚制御が特に重要であることがわかる。

AlGaIn TJ 深紫外線 LED の高出力化を実現するためには、TJ 構造の最適化だけでなく、反射鏡であるアノードから発光層までの距離についても最適化する必要がある。

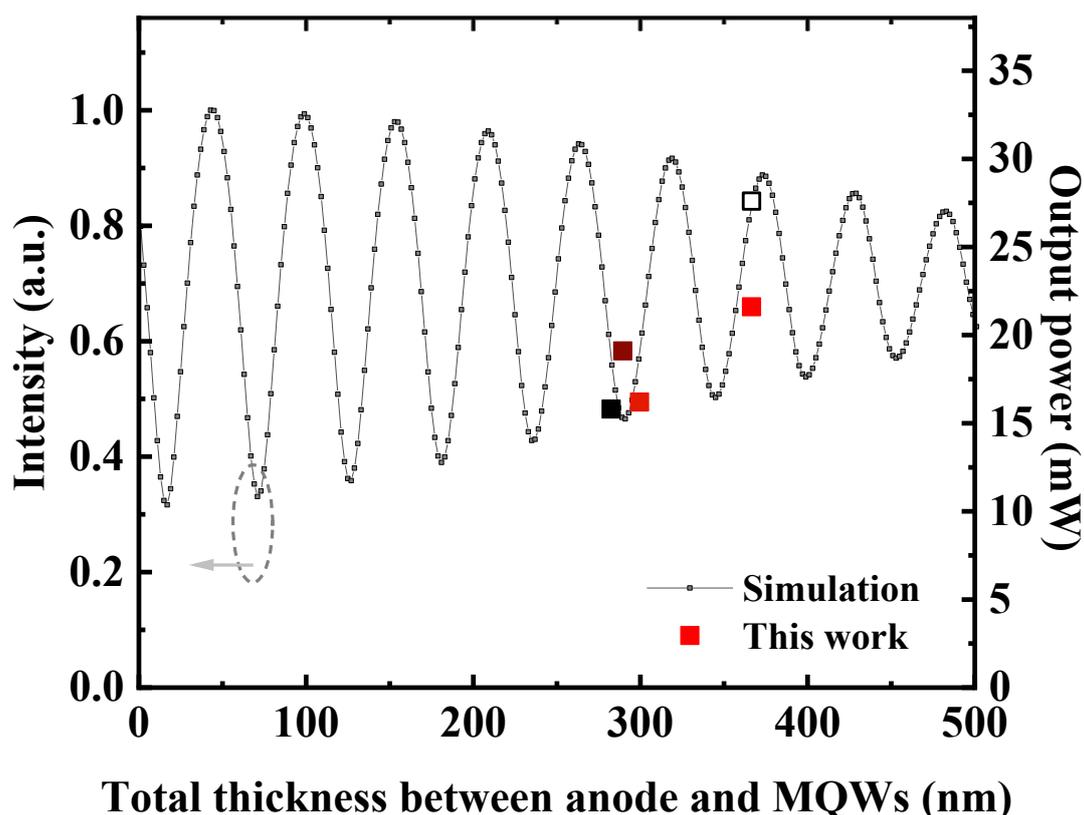


図 5-11 深紫外線 LED の計算した光出力強度，及び光出力に対するアノードから発光層間の合計膜厚依存性。試料(白抜き：□)は、第4章で述べた TJ LED，試料(塗りつぶし：■)は、本章で述べた試料構造(ii)の TJ LED。

AlGaN TJ を低温成長することで不純物濃度拡散の抑制や、Mg と Si の同時ドーピング技術<sup>30)</sup>を採用することで、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧が低減する可能性がある。低温成長は、n<sup>+</sup>型 AlGaN の上部領域への Mg の拡散を抑制することができる<sup>31,32)</sup>。したがって、n<sup>+</sup>型 AlGaN のキャリア補償を抑制し、空乏層幅の縮小が期待できる。また、同時ドーピング技術は、AlGaN TJ の V<sub>N</sub><sup>3+</sup>、または V<sub>III</sub>-nSi の複合体などの欠陥を介した電気伝導（トラップアシストトンネル電流）を促進させ、キャリアのトンネリング確率の増大が期待できる。

### 5-4 結言

本章では、AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧を更に低減するため、AlGaN TJ 構造の最適化検討を行った。AlGaN TJ 層の n<sup>+</sup>型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN のそれぞれのドーピング濃度及び膜厚を変更し、AlGaN ホモ接合 TJ LED の特性を評価した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

#### 1. n<sup>+</sup>型 AlGaN への高 Si ドーピング

- n<sup>+</sup>型 AlGaN への高 Si ドーピングは TJ LED の動作電圧低減に効果的であることが明らかになった。但し、Si 濃度を  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の高 Si ドーピングした場合、TJ LED の動作電圧は上昇することがわかった。
- TJ の空乏層幅変化と V<sub>III</sub>-nSi の複合体の自己補償による抵抗率の変化にトレードオフがあることが明らかになった。

2. p<sup>+</sup>型 AlGaN への高 Mg ドーピング

- ・ p<sup>+</sup>型 AlGaN への高 Mg ドーピングは TJ LED の動作電圧低減に効果的であることが明らかになった。但し、Mg 濃度を  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上ドーピングした場合、TJ LED の動作電圧は上昇することがわかった。
- ・ TJ の空乏層幅の変化と  $V_N^{3+}$  の自己補償による抵抗率の変化にトレードオフがあることが明らかになった。

3. AlGaN ホモ接合 TJ 層の総膜厚

- ・ AlGaN ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、 $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時において 8.8 V を達成した。
- ・ AlGaN TJ LED の動作電圧は TJ の総膜厚約 12 nm まで線形に低下した。また、p<sup>+</sup>型 AlGaN の薄膜化が TJ LED の動作電圧低減に大きく寄与することが明らかになった。
- ・ AlGaN TJ の総膜厚が 12 nm 以下になると TJ の空乏層幅が広がり、AlGaN TJ LED の動作電圧が急激に増大することがわかった。

4. AlGaN TJ LED の層構造と光出力の関係

- ・ AlGaN TJ の総膜厚を変えた AlGaN TJ LED の光出力は、DC  $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時で 15.5–21.6 mW であった。
- ・ AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の電力変換効率を向上させるためには、光共振器効果を考慮した TJ LED 構造の最適化が必要である。

## 参考文献

- 1) S. F. Chichibu, H. Miyake, Y. Ishikawa, M. Tashiro, T. Ohtomo, K. Furusawa, K. Hazu, K. Hiramatsu, and A. Uedono, *J. Appl. Phys.* **113**, 213506 (2013).
- 2) P. Reddy, Z. Bryan, I. Bryan, J. H. Kim, S. Washiyama, R. Kirste, S. Mita, J. Tweedie, D. L. Irving, Z. Sitar, and R. Collazo, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 032102 (2020).
- 3) I. Bryan, Z. Bryan, S. Washiyama, P. Reddy, B. Gaddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, M. Bobea, J. Tweedie, S. Mita, D. Irving, R. Collazo, and Z. Sitar, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 062102 (2018).
- 4) M. L. Nakarmi, K. H. Kim, M. Khizar, Z. Y. Fan, J. Y. Lin, and H. X. Jianga, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 092108 (2005).
- 5) T. Kinoshita, T. Obata, H. Yanagi, and S. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012105 (2013).
- 6) SiLENSe—software tool for LED bandgap engineering, (<https://str-soft.com/devices/silense/>).
- 7) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1981), Chap. 8.
- 8) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics Addison-Wesley*, Reading, MA, 1958, p. 174.
- 9) E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 181 (1960).
- 10) H. Okumura, D. Martin, M. Malinverni, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 072102 (2016).
- 11) F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **92**, 4837 (2002).
- 12) 応用物理 第33巻 第7号 (1964).
- 13) L. Esaki, *Phys. Rev.* **109**, 603 (1958).
- 14) L. Esaki, Nobel Lecture, December 12, 1973.
- 15) M. Zak, G. Muziol, H. Turski, A. Feduniewicz-Zmuda, M. Siekacz, K. Nowakowski-Szkudlarek, M. Chlipała, A. Lachowski, and C. Skierbiszewski, *Phys. Rev. Applied* **15**, 024046 (2021)
- 16) H. Okumura, D. Martin, M. Malinverni, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 072102 (2016).
- 17) C.J. Pan, and G.C. Chi, *Solid-State Electronics* **43**, 621 (1999).
- 18) J. Chen, W. Yi, T. Kimura, S. Takashima, M. Edo, and T. Sekiguchi, *Applied Physics Express* **12**, 051010 (2019)
- 19) C. Kuhn, L. Sulmoni, M. Guttmann, J. Glaab, N. Susilo, T. Wernicke, M. Weyers, and M. Kneissl, *Photonics Res.* **7**, B7 (2019).
- 20) Y. Zhang, Z. J. Eddine, F. Akyo, S. Bajaj, J. M. Johnson, G. Calderon, A. A. Allerman, M. W.

---

Moseley, A. M. Armstrong, J. Hwang, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 071107 (2018).

<sup>21)</sup> A. Pandey, W. J. Shin, J. Gim, R. Hovden, and Z. Mi, *Photonics Res.* **8**, 331 (2020).

<sup>22)</sup> V. Fan Arcara, B. Damilano, G. Feuillet, S. Vézian, K. Ayadi, S. Chenot, and J. Y. Duboz, *J. Appl. Phys.* **126**, 224503 (2019).

<sup>23)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 121102 (2016).

<sup>24)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, J. M. Johnson, F. Akyol, A. Allerman, M. W. Moseley, A. Armstrong, J. Hwang, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 141103 (2015).

<sup>25)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, S. Bajaj, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 201102 (2017).

<sup>26)</sup> Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, F. Akyol, A. A. Allerman, M. W. Moseley, A. M. Armstrong, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 191105 (2016).

<sup>27)</sup> Y. Matsukura, T. Inazu, C. Pernot, N. Shibata, M. Kushimoto, M. Deki, Y. Honda, and H. Amano, *Appl. Phys. Express* **14**, 084004 (2021).

<sup>28)</sup> M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).

<sup>29)</sup> Y. C. Shen, J. J. Wierer, M. R. Krames, M. J. Ludowise, M. S. Misra, F. Ahmed, A. Y. Kim, G. O. Mueller, J. C. Bhat, S. A. Stockman, and P. S. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2221 (2003).

<sup>30)</sup> Y. Akatsuka, S. Iwayama, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Express* **12**, 025502 (2019).

<sup>31)</sup> T. Narita, K. Tomita, S. Yamada, and T. Kachi, *Appl. Phys. Express* **12**, 011006 (2019).

<sup>32)</sup> K. Köhler, R. Gutt, J. Wiegert, and L. Kirste, *J. Appl. Phys.* **113**, 073514 (2013).

## 第6章 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクションでのキャリア輸送

### 6-1 緒言

トンネル電流は、エサキダイオードの発見以降、様々な材料で研究され、進展してきている。例えば、n 型 GaAs と p 型 GaAs ホモ接合を流れるトンネル電流は、直接バンドからバンドへのトンネル電流(Direct band-to-band tunneling current), 空乏層中の欠陥準位を介したトンネル電流(Defect-assisted tunneling current), 及び欠陥を介した共鳴トンネリング電流(Resonant tunneling current through defects)で構成されていると報告されている。直接バンドからバンドへのトンネル電流は、n 型半導体の伝導帯から p 型半導体の価電子帯への電子のトンネリングに関連した伝導である。空乏層中の欠陥準位を介したトンネル電流は、キャリアがトラップされた欠陥準位のごく一部で、キャリアが熱励起され、ポテンシャル障壁を通り抜ける伝導である。また、欠陥を介した共鳴トンネリング電流は、空乏層中の欠陥がポテンシャル障壁を低くし、キャリア同士の共鳴に関連した伝導である。

本研究では、n 型 AlGaN の電気特性を制御することで、AlGaN TJ LED の動作電圧を低減した。また、PS-EH を用いて、AlGaN TJ 部付近の電位分布を解析し、p-n 接合が形成され、TJ 接合付近の Mg と Si がほとんどイオン化していることを明らかにした。本章では、直接伝導帯から価電子帯へのトンネル電流について、AlGaN ホモ接合 TJ でのトンネル電流を算出し、伝導メカニズムについて考察する。次に、空乏層中の欠陥準位を介したトンネル電流について議論する。

## 6-2 AlGa<sub>N</sub> ホモ接合トンネルジャンクションでの伝導帯から価電子帯へ直 接流れるトンネル電流

### 6-2-1 p-n 接合におけるトンネル電流

本項では、TJ でのバンドからバンドへのキャリアのトンネリングによって生じるトンネル電流について述べる。トンネル電流は、p-n 接合が形成されているとき、TJ 部での p 型半導体の価電子帯と n 型半導体の伝導帯の間で、キャリアのトンネル効果が生じて流れる。TJ には、p-n 接合の形成によって、ビルトインポテンシャルが生じるため、TJ 界面に電界が発生し、トンネル電流が流れる。バンドギャップが 2 eV 程度の半導体で大きなトンネル効果を生じさせトンネリング確率を高めるには、図 6-1 に示すように、p-n 接合界面の電界が  $10^6$  V/cm 以上必要である<sup>12)</sup>。また、空乏層幅と p-n 接合界面の電界の関係から、電界が強くなれば空乏層が狭くなるため、トンネリング確率は高くなる。

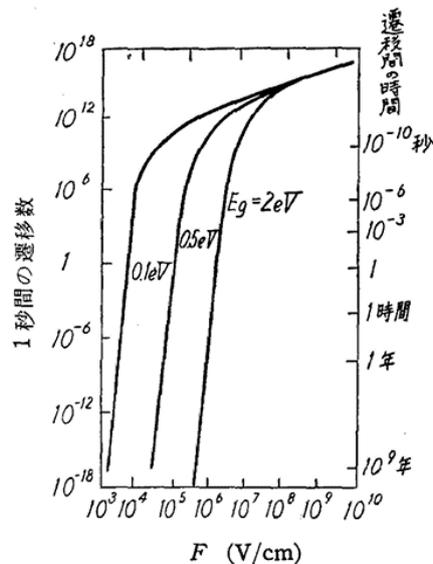


図 6-1 電場とトンネル遷移確率及び遷移間の時間の関係

引用: 応用物理 第33巻 第7号 (1964).

6-2-2 AlGa<sub>N</sub> ホモ接合 TJ でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流の算出

前項では、AlGa<sub>N</sub> TJ でのトンネル電流を解析するため、p-n 接合におけるトンネル電流について述べた。本項では、これまで算出した物理量を基に AlGa<sub>N</sub> TJ 部のバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流を算出する。本節では、AlGa<sub>N</sub> TJ 構造は、第4章で述べた構造(図 4-3)と同一構造を用いる。また、トンネル電流を算出するために用いた物性値を表 6-1 にまとめる。TJ 部でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流は、式 5-2 を用いて導出し、式 6-1 で表される。AlGa<sub>N</sub> TJ でのトンネル電流を、表 6-1 の物性値を用いて式 6-1 から算出した<sup>2,3,4,5,6)</sup>。

$$J_t = \frac{\sqrt{2m_t}q^3F}{4\pi^3\hbar^2E_g^{1/2}} \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}E_g^{3/2}}{3qF\hbar}\right) V_a \quad (\text{式 6-1})$$

ここで、ディラック定数:  $\hbar$ , トンネル電流に対する電子の有効質量:  $m_t$  ( $m_t = (1/m_{hh} + 1/m_e)^{-1}$ ,  $m_{hh}$ : 正孔の有効質量,  $m_e$ : 電子の有効質量), バンドギャップエネルギー:  $E_g$ , 印加電圧:  $V_p$ , 素電荷量:  $q$ , p-n 接合部の電界:  $F$  である。TJ 界面の電界は、空乏層幅の逆数に比例するため、より電界を強くすることでトンネリング確率を高めることができる。ここで、式 6-1 には TJ 界面の電界が含まれている。この AlGa<sub>N</sub> TJ 界面の電界は、式 6-2 を用いて 4-5 節で示した電位分布から算出した。トンネル電流の算出に用いた p-n 接合部の電界は、TJ 界面での最大値を用いた。

$$F = \frac{d\Delta V}{dt} \quad (\text{式 6-2})$$

ここで、 $F$ は電界、 $\Delta V$ は電位の変化量、 $t$ は4-3節で述べた有効な膜厚を表す。AlGaN TJ のバンド構造の概略図と AlGaN TJ の電界分布をそれぞれ図 6-2 (a), 図 6-2(b)に示す。この電界分布から、AlGaN TJ 界面での電界の最大値は  $7.3 \times 10^6$  V/cm であった。

表 6-1 AlGaN TJ でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流の解析に用いた物性値。AlGaN の電子の有効質量は、Al 組成に対して、線形に変化すると仮定した。

	Symbol	Literature value	Ref.
Electron effective mass	$m_t$	0.222	7)
Electron mass	$m_o$	$9.109 \times 10^{-31}$ kg	
Dirac constant	$\hbar$	$1.054 \times 10^{-34}$ J/K	
Charge of electron	$q$	$1.602 \times 10^{-19}$ C	
Phase electric field	$F$	$7.3 \times 10^6$ V/cm	
Applied voltage	$V_a$	0–4 V	
Bandgap energy	$E_g$	4.84 eV	

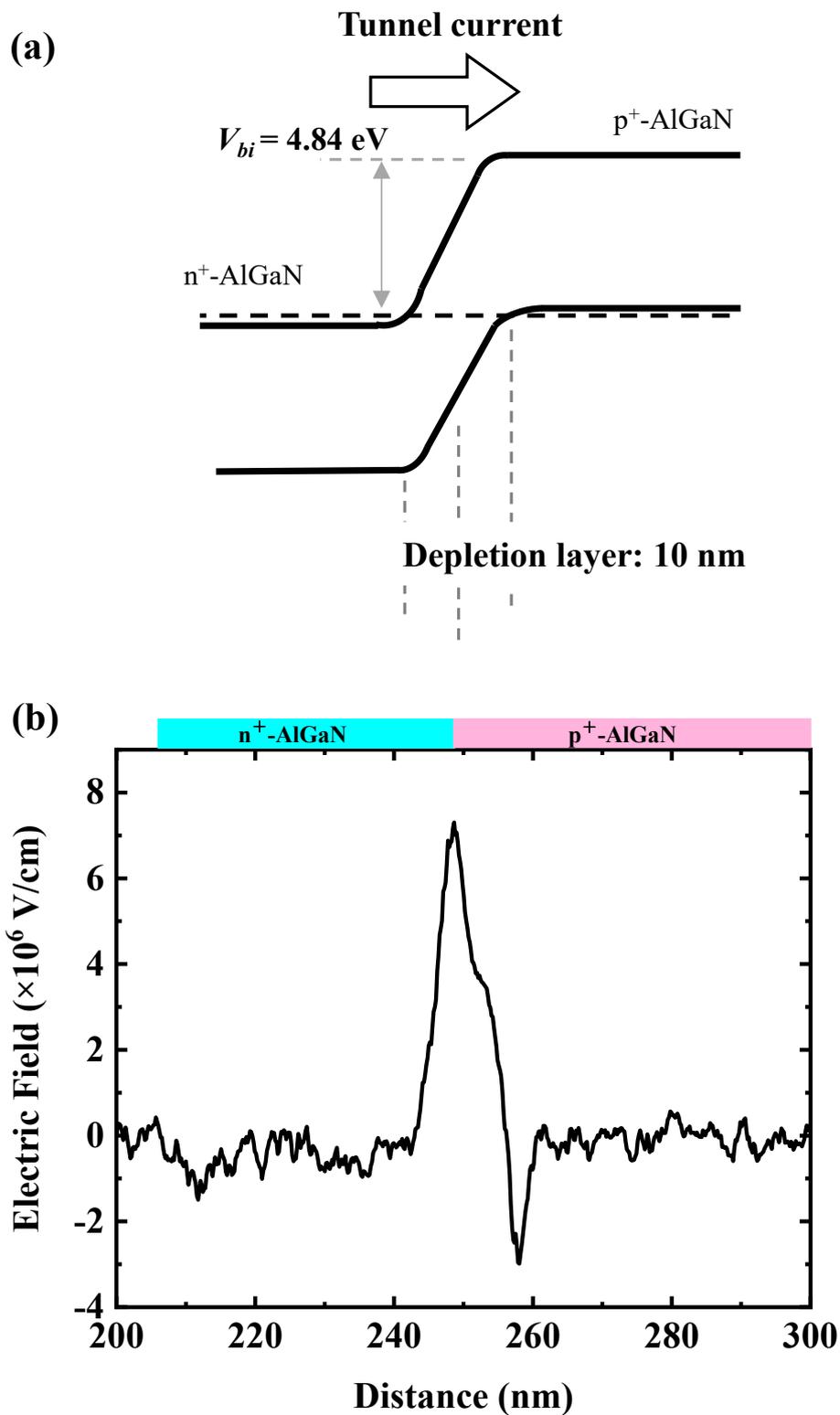


図 6-2 AlGaN TJ 部の, (a) バンドの概略図, (b) PS-EH から算出した電界分布.

AlGaIn TJ でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流に対する印加電圧依存性を図 6-3 に示す。AlGaIn TJ 界面での電界が  $7.3 \times 10^6$  V/cm の場合、印加電圧 2.9 V 時に  $63 \text{ Acm}^{-2}$  を示した。この電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$  流れる印加電圧は TJ LED と PN LED の電圧のオフセットに相当する。算出した電圧オフセットは 5-3 節で述べた TJ LED と PN LED の電圧のオフセット (1.6 V) より高かった。この要因は“PS-EH より算出した空乏層幅に誤差を含んでいる可能性”と“バンドからバンドへ直接流れるトンネル電流以外のトンネル電流が生じた可能性”の 2 つが考えられる。

PS-EH より算出した空乏層幅は、4-3 節で述べたように測定手法上  $\pm 4 \text{ nm}$  程度誤差が生じる。図 6-3 に示すように、TJ 界面の電界が  $1.1 \times 10^7$  V/cm であれば、バンドからバンドへ直接流れるトンネル電流は印加電圧 1.6 V 時に  $63 \text{ Acm}^{-2}$  流れる。この電圧のオフセットは 5-3 節で述べた TJ LED と PN LED の電圧のオフセットと一致する。TJ 界面の電界が  $1.1 \times 10^7$  V/cm であれば、AlGaIn TJ の空乏層幅は 8.5 nm となる。この推測した空乏層幅は、PS-EH の誤差範囲に含まれるため、バンドからバンドへ直接流れるトンネル電流のみで AlGaIn ホモ接合 TJ LED が動作した可能性があるといえる。

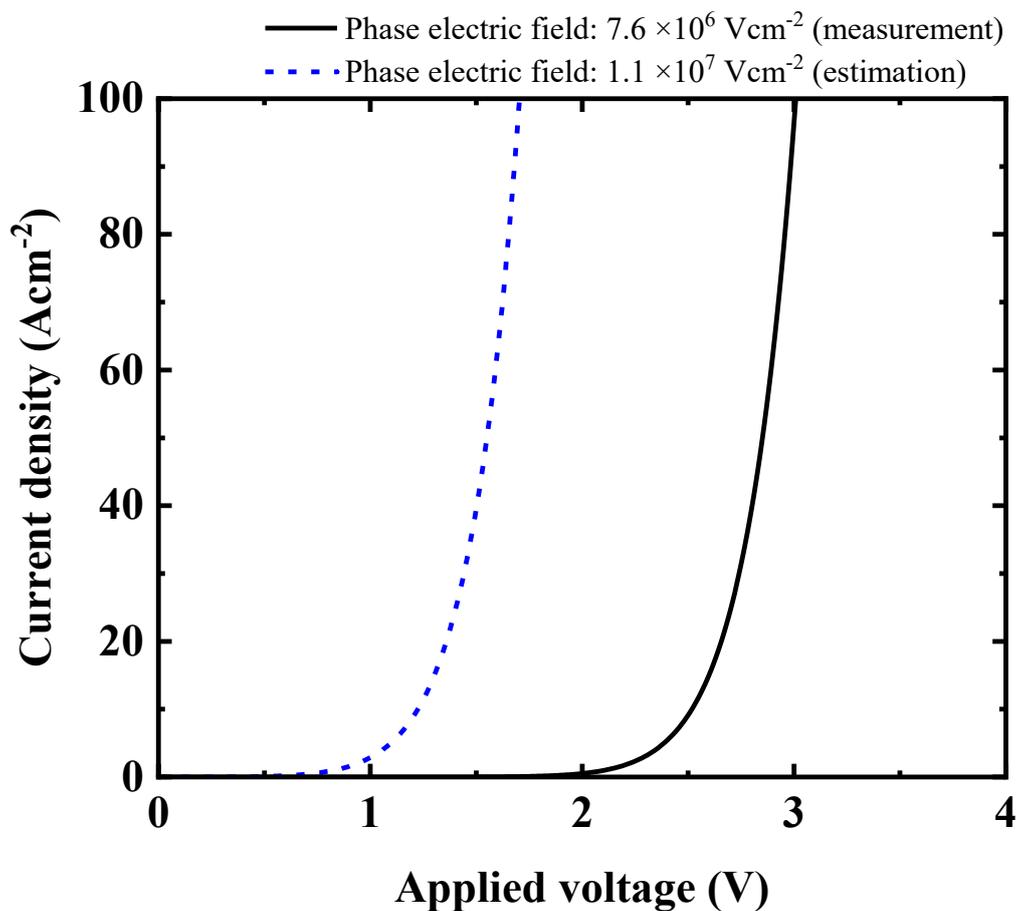


図 6-3 理論計算された AlGaIn TJ での直接バンドからバンドへ流れるトンネル電流に対する印加電圧依存性. 図 3-3 に示したチップパターンを想定して, アノードの面積:  $0.56 \text{ cm}^2$  とした. 黒実線は PS-EH より算出した TJ 界面の電界:  $7.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$  であり, 青破線は TJ 界面の電界:  $1.1 \times 10^7 \text{ V/cm}$  である.

### 6-3 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション部でのキャリア輸送モデル

本節では、“バンドからバンドへ直接流れるトンネル電流以外のトンネル電流が生じた可能性”について議論する。6-2-2項で述べたように、バンドからバンドへ直接流れるトンネル電流だけでは、AlGaN ホモ接合 TJLED の動作電圧のオフセットが説明できない。直接バンドからバンドへ流れるトンネル電流以外にもトンネルダイオードの駆動に寄与している可能性も考えられる。

これまでの GaN TJ における研究では、多くの機関からトラップアシストトンネリングの可能性について述べられている<sup>8,9,10,11)</sup>。Akatsuka らは、1-8-1項でも述べたように、GaN TJ へ Mg と Si の濃度分布が重なるようにドーピングすることで、TJ 部の動作電圧を大幅に低減させたことについて報告している<sup>9)</sup>。Robin らは、TJ 部へ Mg と Si を高濃度にドーピングすることで、Mg のインヴァージョンドメイン、Mg のクラスタ、Si と O の複合欠陥などの欠陥準位を多く形成させ、キャリアがそれらの欠陥準位を介した伝導した可能性について報告している<sup>11)</sup>。

AlGaN ホモ接合 TJ においても、p-n 接合の電子(正孔)が空乏層の伝導帯(価電子帯)から欠陥に関連するトラップ準位に捕獲され、熱励起されて伝導する“トラップアシストトンネリング”が TJ の伝導特性に大きく寄与する可能性がある。本項では、AlN 及び AlGaN の点欠陥準位について述べ、AlGaN TJ での欠陥準位を介したキャリア伝導について議論する。

AlN は、1-9節で述べたように、GaN に比べて様々な空孔欠陥を形成しやすい<sup>12,13,14)</sup>。AlGaN 中の様々な空孔欠陥のエネルギー準位は、図 6-4 に示すように、光励起スペクトルの解析より禁制帯中に様々な欠陥準位が報告されている。Si を高濃度にドーピングした n<sup>+</sup>型 AlGaN には  $V_{III-nSi}$ <sup>15,16)</sup>、及び  $C_N$ <sup>17)</sup>が形成されやすく、Mg を高濃度にドーピングした p<sup>+</sup>型 AlGaN には  $V_N^{3+}$ <sup>18,19)</sup>が形成されやすい。本研究においても第2章で述

べたように、 $n^+$ 型 AlGaN 中には  $V_{III-nSi}$  と  $C_N$  の形成が観測され、それぞれ 2.4 eV と 3.2 eV のバンド発光を確認している。

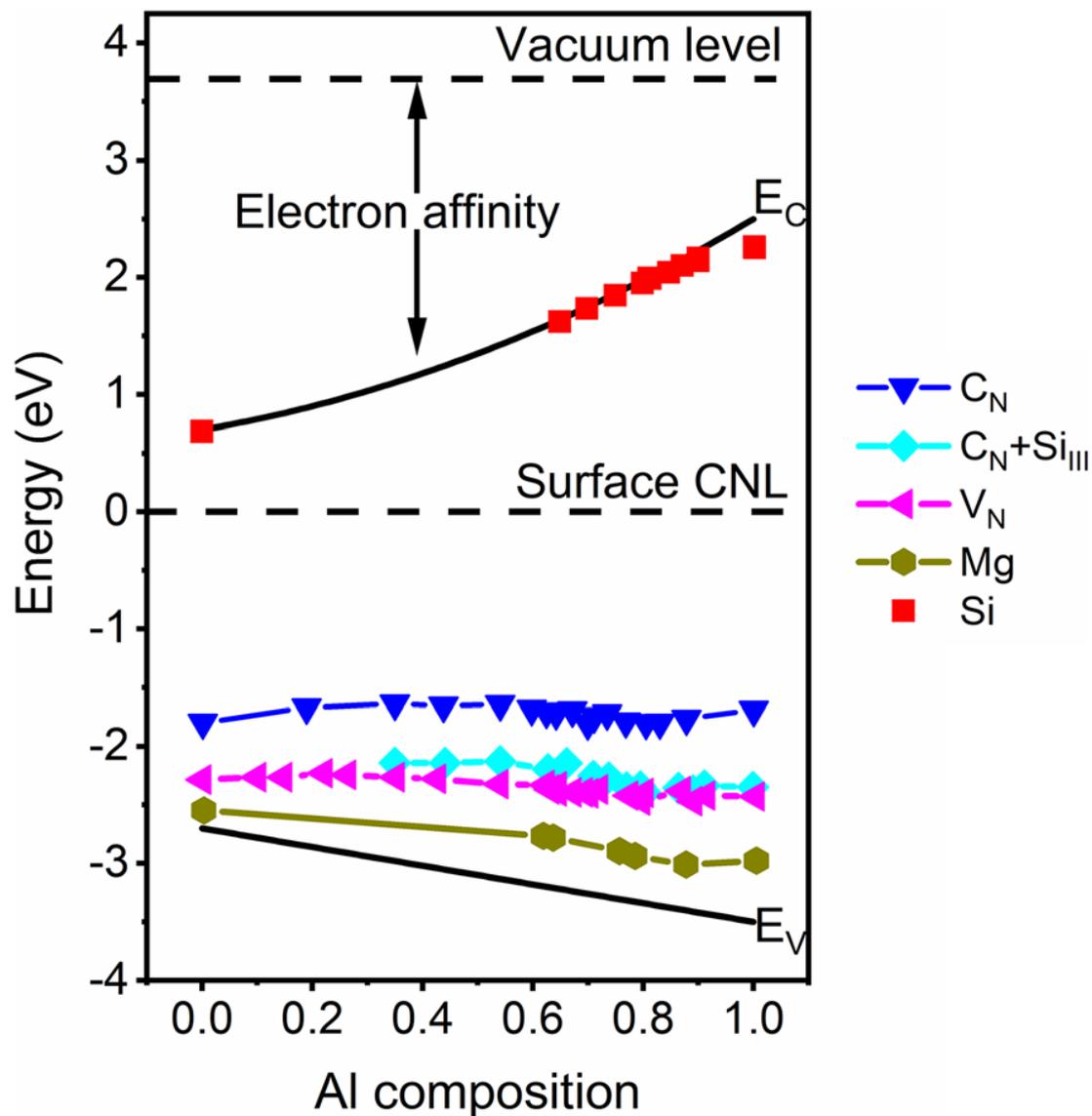


図 6-4 様々な欠陥の熱力学的遷移エネルギーに対する Al 組成依存性.

引用: Reddy *et al*, Appl. Phys. Lett. **116**, 032102 (2020).

TJ 部付近の欠陥準位を記載した AlGaN ホモ接合 TJLED の TJ 部のエネルギーバンド図を図 6-5 に示す。空乏層幅は、第 4 章及び第 5 章で述べたように TJ 部に 10 nm 拡がっている。n<sup>+</sup>型 AlGaN と p<sup>+</sup>型 AlGaN にはドーパントを高濃度ドーピングしているため、V<sub>III-nSi</sub>, C<sub>N</sub> 及び V<sub>N<sup>3+</sup></sub> が形成していると想定した。また、Mg と Si は、図 6-5 に示すように TJ 界面から不純物拡散するため、禁制帯の中間付近には V<sub>III-nSi</sub>, C<sub>N</sub> 及び V<sub>N<sup>3+</sup></sub> の準位が存在すると想定した。図 6-5 内の黒矢印で記載した方向にトンネル電流が流れる場合、禁制帯の中間付近には欠陥準位が多数存在する。キャリアは、p<sup>+</sup>型 AlGaN の価電子帯から TJ 部の空乏層内の欠陥準位にトラップされ、熱エネルギーによって励起されたキャリアが伝導に寄与する可能性がある。つまり、AlGaN TJ において、伝導帯から価電子帯へ直接流れるトンネル電流だけでなく、欠陥準位を介したトンネル電流がキャリア輸送に寄与している可能性が十分に考えられる。

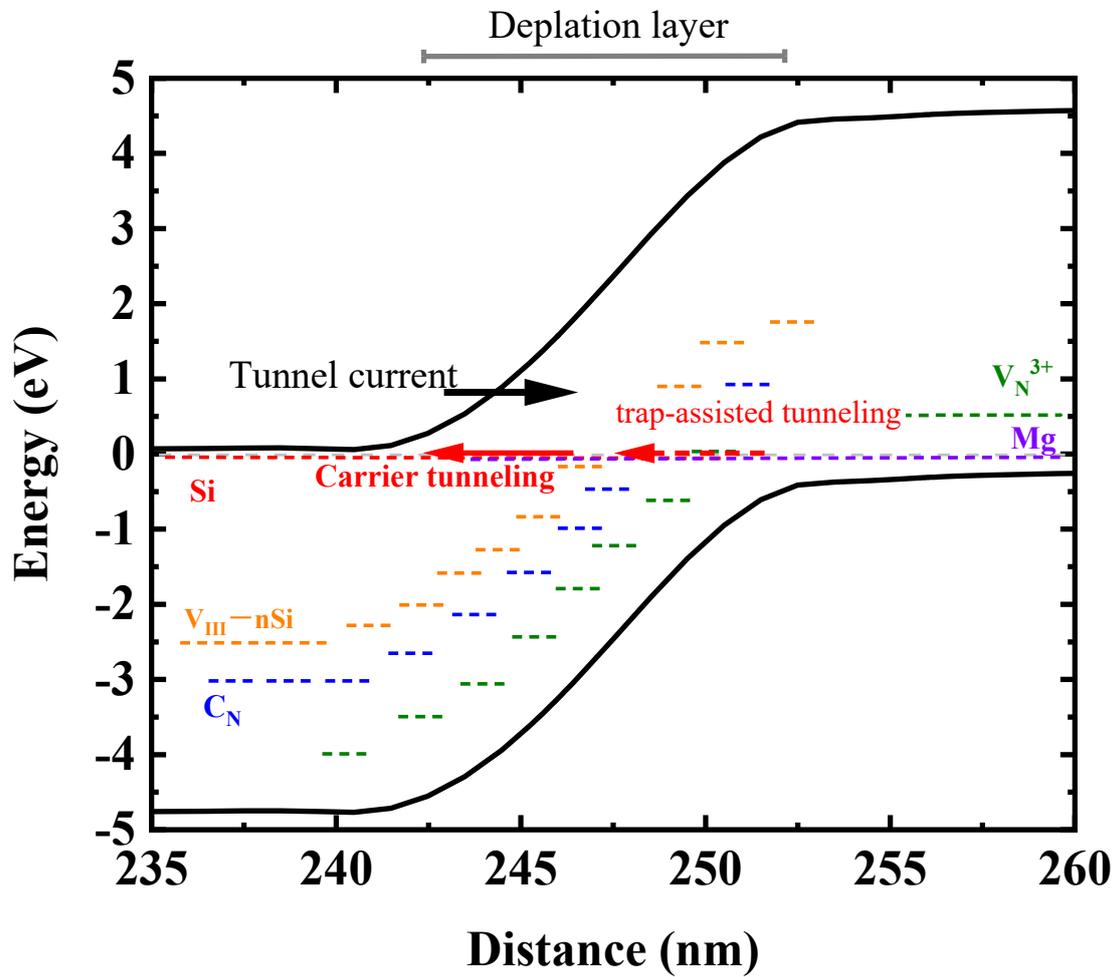


図 6-5 AlGaN TJ 付近のエネルギーバンド図. Mg アクセプタ, Si ドナー, 代表的な空孔欠陥:  $C_N$ ,  $V_N^{3+}$ ,  $V_{III-nSi}$  の複合欠陥のエネルギー準位は, 任意で示す. 黒矢印(➡)は, トンネル電流を示す.

AlGaN ホモ接合 TJ のトラップアシストトンネル電流を算出する。欠陥に関わる電子のトラップ準位( $E_t$ )とキャリアのトラップ濃度( $N_t$ )を考慮し、式 6-3 を用いてトラップアシストトンネル電流を算出できる<sup>6,20)</sup>。

$$J_{\text{trap}} = \frac{e^2 m_t M^2 N_t}{8\pi\hbar^3} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_t(E_g - E_t)^3}}{3e\hbar F}\right) V_a \quad (\text{式 6-3})$$

ここで、ディラック定数:  $\hbar$ , トンネル電流に対する電子の有効質量:  $m_t$  ( $m_t = (1/m_{\text{hh}} + 1/m_e)^{-1}$ ), 正孔の有効質量:  $m_{\text{hh}}$ , 電子の有効質量:  $m_e$ , バンドギャップエネルギー:  $E_g$ , トラップ準位に関連したマリックスエレメント:  $M^2$ , 印加電圧:  $V_a$ , 素電荷量:  $q$ , 接合部の電界:  $F$  である。トラップアシストトンネル電流を算出するために用いたパラメータを表 6-2 にまとめる。電子のトラップ密度は,  $V_{\text{III-nSi}}$  の複合欠陥と  $V_{\text{N}^{3+}}$  の和とし,  $6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。  $n^+$  型 AlGaN 中の Si の大部分が  $V_{\text{III-nSi}}$  の複合欠陥を形成し, その1つの複合欠陥に対して欠陥準位を2つ( $n = 2$ )形成していると仮定した。また,  $V_{\text{N}^{3+}}$  のトラップ準位は,  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。1つの欠陥に対して欠陥準位を3つ( $n = 3$ )形成していると仮定した。図 6-5 に示したように AlGaN TJ のミッドギャップ付近に存在すると仮定し, 欠陥に関わる電子のトラップ準位を 2.42 eV とした。電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時の AlGaN ホモ接合 TJ LED と PN LED の動作電圧のオフセットが AlGaN ホモ接合部のみの直列抵抗であると仮定すると, 直列抵抗は  $2.5 \times 10^{-2} \text{ }\Omega\text{cm}$  と見積もられる。直列抵抗が  $2.5 \times 10^{-2} \text{ }\Omega\text{cm}$  となるように  $M^2$  をフィッティングして, この電流密度と印加電圧の関係を算出した。理論計算されたトラップアシストトンネル電流に対する印加電圧依存性を図 6-6 に示す。トラップアシストトンネル電流を想定すれば, 電圧のオフセットが 1.6 V と算出でき, 実験結果と一致する。よって AlGaN ホモ接合 TJ のキャリア

伝導には、トラップアシストトンネル電流によるキャリア伝導の可能性も考えられる。しかし、欠陥のトラップ密度、欠陥に関わるトラップ準位を仮定しているため、推測に留まっている。トラップアシストトンネル電流を正確に見積もるためには、実際のデバイス構造を用いて、欠陥のトラップ密度、欠陥に関わるトラップ準位を解析する必要がある。

表 6-2 欠陥準位を介したトラップアシストトンネル電流の解析に用いた物性値.

AlGaN の電子の有効質量は、Al 組成に対して、線形に変化すると仮定した。

	Symbol	Literature value	Ref.
Electron effective mass	$m_t$	0.222	21)
Electron mass	$m_o$	$9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$	
Dirac constant	$h$	$1.054 \times 10^{-34} \text{ J/K}$	
Charge of electron	$q$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	
Phase electric field	$F$	$7.3 \times 10^6 \text{ V/cm}$	
Applied voltage	$V_a$	0–4 V	
Bandgap energy	$E_g$	4.84 eV	
Trap energy location	$E_t$	2.42 eV	
Matrix element	$M^2$	$1.7 \times 10^{-32} \text{ eV}^2 \text{cm}^3$	
Trap density	$N_t$	$6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	

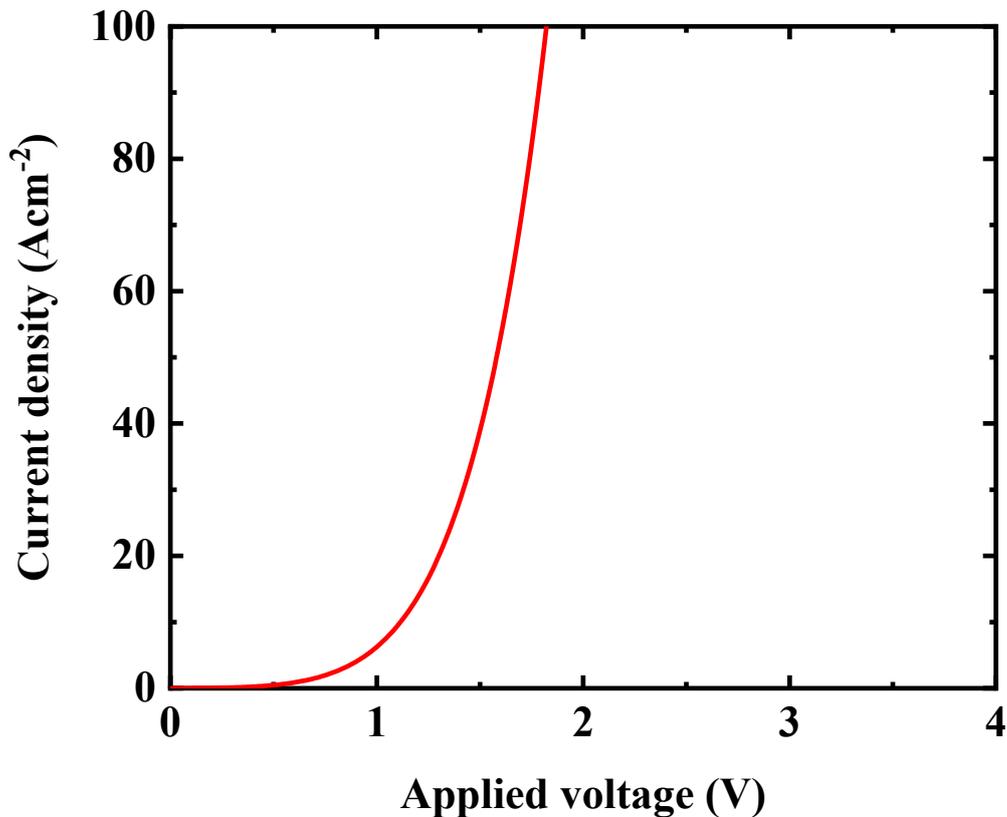


図 6-6 理論計算された AlGaN TJ のトラップアシストトンネリング電流に対する印加電圧依存性. 図 3-3 に示したチップパターンを想定して, アノードの面積 :  $0.56 \text{ cm}^2$  とした.

#### 6-4 結言

本章では, AlGaN ホモ接合 TJ のキャリア輸送について議論した. AlGaN ホモ接合 TJ のキャリア輸送は, “バンドからバンドに直接流れるトンネル電流” と “TJ の禁制帯の中間に付近に多くの形成された欠陥のトラップ準位を介したトンネル電流” の 2 つについてキャリア伝導に寄与した可能性を議論した. 本章で得られた知見, 議論した内容を, 以下にまとめる.

1. AlGaN TJ でのバンドからバンドへ直接流れるトンネル電流

- AlGaN TJ 界面での電界は  $7.3 \times 10^6$  V/cm であった.
- AlGaN TJ 界面での電界が  $7.3 \times 10^6$  V/cm の場合, 印加電圧 2.9 V 時に  $63 \text{ Acm}^{-2}$  のトンネル電流が想定された.
- 見積もられた電圧のオフセットは, 2.9 V であった. この値は, 実験結果から得られた AlGaN ホモ接合 TJ LED の電圧のオフセット 1.6 V に比べて高い.
- TJ 界面の電界を  $1.1 \times 10^7$  V/cm と仮定すると, 印加電圧 1.6 V 時に  $63 \text{ Acm}^{-2}$  のトンネル電流が想定された. この電圧のオフセットは実験結果から得られた AlGaN ホモ接合 TJ LED の電圧のオフセットと一致した. このときの空乏層幅は, PS-EH の測定誤差範囲内の 8.5 nm であった. (PS-EH での測定された空乏層幅  $10 \pm 4$  nm)

2. AlGaN TJ のトラップアシストトンネリング電流

- AlGaN ホモ接合 TJ の禁制帯の中間付近に,  $V_{\text{III-nSi}}$ ,  $C_N$ , 及び  $V_N^{3+}$  などの欠陥準位が存在する. 禁制帯の中間付近に欠陥準位が多数存在するため, 欠陥準位を介したキャリア伝導の可能性が考えられる.
- AlGaN TJ のトラップアシストトンネリング電流を想定すると, 電圧のオフセットが 1.6 V と算出でき, 実験結果から得られた AlGaN ホモ接合 TJ LED の電圧のオフセットと一致した.
- 欠陥のトラップ密度, 欠陥に関わるトラップ準位を仮定しており, 実測値ではない. 実際のデバイス構造で欠陥のトラップ密度, 欠陥に関わるトラップ準位を解析する必要がある.

## 参考文献

- 1) K. Jandieri, S. D. Baranovskii, O. Rubel, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle, and A. W. Bett, *J. Appl. Phys.* **104**, 094506 (2008).
- 2) 応用物理 第33巻 第7号 (1964).
- 3) L. Esaki, *Phys. Rev.* **109**, 603 (1958).
- 4) L. Esaki, Nobel Lecture, December 12, 1973.
- 5) M. Zak, G. Muziol, H. Turski, A. Feduniewicz-Zmuda, M. Siekacz, K. Nowakowski-Szkudlarek, M. Chlipała, A. Lachowski, and C. Skierbiszewski, *Phys. Rev. Applied* **15**, 024046 (2021)
- 6) M. A. Kinch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 215 (1982).
- 7) C. E. Dreyer, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 142105 (2013).
- 8) T. Yamamoto and H. K. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L180 (1997).
- 9) Y. Akatsuka, S. Iwayama, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Exp.* **12**, 025502 (2019).
- 10) H. Katayama-Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto, and N. Orita, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8901 (2001).
- 11) Y Robin, Q Bournet, G Avit, M Pristovsek, Y André, A Trassoudaine and H Amano, *Semicond. Sci. Technol.* **35**, 115005 (2020).
- 12) T. Mattila and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **55**, 9571 (1997).
- 13) K Laaksonen, M G Ganchenkova, and R M Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 015803 (2009).
- 14) J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **89**, 035204 (2014).
- 15) K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222108 (2005).
- 16) N. Nepal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092107 (2006).
- 17) S. Washiyama, P. Reddy, B. Sarkar, M. H. Breckenridge, Q. Guo, P. Bagheri, A. Klump, R. Kirste, J. Tweedie, S. Mita, Z. Sitar, and R. Collazo, *J. Appl. Phys.* **127**, 105702 (2020).
- 18) C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- 19) P. Reddy, Z. Bryan, I. Bryan, J. H. Kim, S. Washiyama, R. Kirste, S. Mita, J. Tweedie, D. L. Irving, Z. Sitar, and R. Collazo, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 032102 (2020).
- 20) Q. K. Yang, F. Fuchs, J. Schmitz, and W. Pletschen, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4757 (2002).
- 21) C. E. Dreyer, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 142105 (2013).

## 第7章 総括

---

### 7-1 本研究のまとめ

現状、深紫外線 LED の外部量子効率 $\eta_{ext}$ は 20 %と低く、民製品の深紫外線 LED の電力変換効率は 10 %以下と非常に低い。民製品の深紫外線 LED の p 型コンタクト層に GaN を用いているため、発光層から放出された光の大部分がこの p 型 GaN で光吸収される。AlGaN ホモ接合 TJ LED は高い光取り出し効率が期待できるが、動作電圧が高く電力変換効率が低いのが現状である。本研究では、AlGaN ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の動作電圧を低減させ、電力変換効率の向上を目指した。以下に、各章の概要、得られた主な結果と結論を各章毎にまとめる。

#### 第1章 序論

- ・ 現状の環境問題、エネルギー問題、深紫外線 LED が解決できる課題について述べた。
- ・ 深紫外線 LED の現状と問題及び代表的なデバイス構造について述べた。
- ・ 本研究以前までに報告されている GaN TJ LED 及び AlGaN TJ LED をまとめ、本研究で着目した AlGaN ホモ接合 TJ LED の課題について述べた。
- ・ p 型 GaN, p 型 AlGaN, 及び n 型 AlGaN の現状と問題についてまとめた。

#### 第2章 高 Al 組成 n 型 AlGaN の電気特性

- ・ n 型 AlGaN の  $V_{III-Si}$  の複合欠陥を抑制し、低抵抗かつ高キャリア濃度の n 型 AlGaN の成長条件を確立した。
- ・ n 型  $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$  の最も低い抵抗率は、Si 濃度が  $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のとき  $6.6 \times$

$10^{-3} \Omega\text{cm}$  であった.

- n 型 AlGaIn の実効ドナー濃度が  $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  までの範囲では、フェルミ準位が伝導帯と重なり、バンド縮退していることを明らかにした.
- Si 濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の n 型 AlGaIn では、 $V_{\text{III}}-\text{Si}$  の複合欠陥の影響により非縮退伝導を示すことがわかった.
- n 型 AlGaIn の低抵抗化のためには、高 Al 組成 n 型 AlGaIn の成長条件を制御し、キャリア補償欠陥の形成を抑制することが重要であることがわかった.

### 第3章 AlGaIn ホモ接合トンネルジャンクション LED の作製

キャリア補償欠陥の形成を抑制した n 型 AlGaIn の成長条件を用いて AlGaIn ホモ接合 TJ LED を作製した.

- AlGaIn ホモ接合 TJ LED の動作電圧は、TJ の n<sup>+</sup>型 AlGaIn への高 Si ドーピング及び C の取り込みを抑制することで  $63 \text{ Acm}^{-2}$  印加時 10.8 V を達成した.
- AlGaIn ホモ接合 TJ 深紫外線 LED の低電圧駆動のためには、Si を高濃度ドーピングした n<sup>+</sup>型 AlGaIn の  $V_{\text{III}}-\text{Si}$  の複合欠陥の抑制だけでなく、 $C_{\text{N}}$  の抑制も重要であることを明らかにした.

### 第4章 AlGaIn p-n 接合層の電位分布解析

AlGaIn ホモ接合 TJ の伝導メカニズム解明のために、電子線ホログラフィーを用いて AlGaIn TJ の電位分布を可視化した.

- 可視化した電位分布から Mg と Si はほとんどイオン化し、AlGaIn TJ に p-n 接合が形成していることを明らかにした.
- 電子線ホログラフィーより AlGaIn TJ の空乏層幅は 10 nm と計測された.

## 第5章 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション層の構造最適化

更なる動作電圧低減のために、AlGaN ホモ接合 TJ 構造の最適化検討を実施した。

- $63 \text{ Acm}^{-2}$ 印加時で最も低い動作電圧 8.8 V を達成した。
- AlGaN TJ LED の動作電圧低減のためには、 $p^+$ 型 AlGaN の薄膜化が有効であることがわかった。
- AlGaN TJ は空乏層幅以上の膜厚が必要であることを明らかにした。

## 第6章 AlGaN ホモ接合トンネルジャンクションでのキャリア輸送

AlGaN ホモ接合 TJ のキャリア輸送は、“バンドからバンドに直接流れるトンネル電流”と“TJ の禁制帯の中間に付近に多くの形成された欠陥のトラップ準位を介したトンネル電流”の2つについてキャリア伝導に寄与した可能性を議論した。

## 7-2 今後の課題と展望

本研究によって、MOVPE 法を用いた AlGaN ホモ接合トンネルジャンクション深紫外線 LED の動作電圧を大幅に低減し、電力変換効率が電流密度  $63 \text{ Acm}^{-2}$ 印加時、0.64%まで向上した。しかし、その電力変換効率は、水銀ランプと比較すると依然と低い。

AlGaN TJ 深紫外線 LED の更なる電力変換効率向上のためには、本研究で至らなかった、更なる TJ 抵抗の低減、 $n$ 型 AlGaN とのオーミックコンタクト及び高反射を両立した電極形成、光の干渉効果を考慮したデバイス構造設計が必要不可欠である。加えて、発光波長に対して透明な Al 組成の範囲で分極効果を用いた AlGaN TJ 構造も有効だと考えられる。また、ベースとする深紫外線 LED の効率向上・長寿命化も併せて必要で

ある。

本研究における TJ 部の伝導メカニズム解析は、静的伝導メカニズムに対する実験、考察に留まった。今後、LED の動的伝導メカニズムを解明すると共に、キャリア輸送機構の詳細な解析も重要だと考えられる。

以上より、将来、電力変換効率が 20% を超える高効率深紫外線 LED が実現し、深紫外線 LED が環境問題、社会問題の解決に繋がることを期待する。

## 謝辞

本研究の遂行，並びに本論文の作成にあたり，終始に渡り丁寧な御指導と御助言を賜りました，名古屋大学 未来材料・システム研究所 附属未来エレクトロニクス集積研究センター未来デバイス部 教授 工学博士 天野 浩 先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり，数々の教示と有益なご意見を頂きました，京都大学 工学研究科 電子工学専攻 教授 工学博士 川上 養一 先生，名古屋大学 工学研究科電子工学専攻 教授 博士(工学) 須田 淳 先生，名城大学大学院 理工学研究科 材料機能工学専攻 教授 博士(工学) 上山 智 先生に謹んで感謝を申し上げます。

本研究の遂行，並びに本論文の作成にあたり，的確な御指導と有益な御助言を頂きました，名古屋大学 未来材料・システム研究所 附属未来エレクトロニクス集積研究センター未来デバイス部 准教授 博士(工学) 本田 善央 先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，終始に渡り丁寧な御指導と有益な御討議を頂きました，名古屋大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 情報デバイス 講師 博士(工学) 久志本 真希 先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，有益な御議論，御助言頂きました，名城大学 大学院理工学研究科 材料機能工学専攻 教授 博士(工学) 竹内 哲也 先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文の第2章のn型AlGaNの電気特性に関する共同研究の中で得られた成果であり、御議論、及び御助言を頂いた、株式会社豊田中央研究所 博士(工学) 近藤 嘉代 氏、株式会社豊田中央研究所 博士(工学) 片岡 恵太 氏、株式会社豊田中央研究所 博士(工学) 成田 哲生 氏には、多大なるご協力を頂きました。深く感謝の意を表します。

本論文の第4章、及び第5章の電子線ホログラフィー技術を用いた解析、TEM サンプル作製から観察までの設備利用、及び御助言を頂いた、一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 副所長 博士(工学) 平山 司 氏、一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 電子顕微鏡計測インフォマティクスグループ 博士(工学) 山本 和生 氏、博士(工学) 穴田 智史 氏には、多大なるご協力を頂きました。深く感謝の意を表します。

本研究は、著者が豊田合成株式会社に在職中に名古屋大学博士課程において遂行されたものであり、進学のお機会を与您頂き、業務のご配慮頂きました、豊田合成株式会社 執行役員 大西 亮 氏、元TSオプト株式会社 代表取締役社長 小西 茂輝 氏(現豊田合成株式会社)、豊田合成株式会社 ライフソリューション事業本部 副本部長 長谷川 恭孝 氏に心より感謝いたします。また、本研究を進めるにあたって、終始に渡り、業務及び研究のサポート、有益な議論を頂いた、豊田合成株式会社 基幹技師 博士(工学) 齋藤 義樹 氏、豊田合成株式会社 チームリーダー 博士(工学) 坊山 晋也 氏に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたって、有益な議論と実験上の御協力頂いた、豊田合成株式会社 ライフソリューション事業本部の皆様、元TSオプト株式会社の皆様に、深く感謝致します。最後に、暖かくご支援、御議論頂きました、名古屋大学 天野研究室の皆様に深く感謝致します。

## 研究業績

### 本研究に関する発表

#### 本研究に関する学術論文

1. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Taiji Yamamoto, Keita Kataoka, Tetsuo Narita, and Yoshiki Saito, “Low resistivity of highly Si-doped n-type  $\text{Al}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{N}$  layer by suppressing self-compensation”, Applied Physics Express **13**, 025504 (2020).
2. Keita Kataoka, Tetsuo Narita, Kengo Nagata, Hiroaki Makino, and Yoshiki Saito, “Electronic degeneracy conduction in highly Si-doped  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  layers based on the carrier compensation effect”, Appl. Phys. Lett. **117**, 262103 (2020).
3. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Hiroshi Miwa, Shinichi Matsui, Shinya Boyama, Yoshiki Saito, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, and Hiroshi Amano, “Reduction in operating voltage of AlGaN homojunction tunnel junction deep-UV light-emitting diodes by controlling impurity concentrations”, Appl. Phys. Express **14**, 084001 (2021).
4. Yoshiki Saito, Satoshi Wada, Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Shinya Boyama, Hiroshi Miwa, Shinichi Matsui, Keita Kataoka, Tetsuo Narita, and Kayo Horibuchi, “Efficiency improvement of AlGaN-based deep-ultraviolet light-emitting diodes and their virus inactivation application”, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 080501 (2021).

5. Kengo Nagata, Satoshi Anada, Yoshiki Saito, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, and Hiroshi Amano, “Visualization of depletion layer in AlGa<sub>N</sub> homojunction p–n junction”, *Appl. Phys. Express* **15**, 036504 (2022).
6. Kengo Nagata, Satoshi Anada, Hiroshi Miwa, Shinichi Matsui, Shinya Boyama, Yoshiki Saito, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, and Hiroshi Amano, “Structural design optimization of 279-nm-wavelength AlGa<sub>N</sub> homojunction tunnel junction deep-UV light-emitting diode”, *Appl. Phys. Express*, **15**, 044003 (2022).

#### 研究に関わる学会発表

##### 国際学会

1. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Keita Kataoka, Tetsuo Narita, and Yoshiki Saito, “Resistance Reduction of n-AlGa<sub>N</sub> Layer with AlN Mole Fraction 62% for n-Type Conductive Layer in Deep Ultraviolet Light Emitting Emitters”, 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-13), Bellevue, Washington, July 9, 2019
2. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Hiroshi Miwa, Shinichi Matsui, Shinya Boyama, Yoshiki Saito, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, and Hiroshi Amano, “Reduction in operating voltage of AlGa<sub>N</sub> homo junction tunnel junction deep UV light emitting diodes by controlling impurity concentrations”, *International Conference on Materials and Systems*

- for Sustainability 2021*, Oral, Area 1 1028, VIRTUAL, November 6, 2021
3. Kengo Nagata, Taichi Matsubara, Maki Kushimoto, Yoshiki Saito, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, and Hiroshi Amano, “Development of high efficiency AlGa<sub>N</sub> tunnel junction deep-UV LEDs”, *The 14<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials*, Oral (Invited), VIRTUAL, March 10, 2022
  4. Kengo Nagata, Satoshi Anada, Yoshiki Saito, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, and Hiroshi Amano, “Potential distribution analysis of AlGa<sub>N</sub> homojunction tunnel junction by electron holography”, *OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022*, Oral, VIRTUAL, April 22, 2022
  5. Kengo Nagata, Taichi Matsubara, Maki Kushimoto, Yoshiki Saito, Satoshi Anada, Yoshio Honda, Tetsuya Takeuchi, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, and Hiroshi Amano, “High-efficiency AlGa<sub>N</sub> homo-junction tunnel junction deep-UV LEDs”, *The 5<sup>th</sup> International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices*, Oral (Invited), VIRTUAL / Jeju, Korea, May 26, 2022

#### 国内学会

1. 永田 賢吾, 牧野 浩明, 三輪 浩士, 松井 慎一, 坊山 晋也, 齋藤 義樹, 久志真希, 本田 善央, 竹内 哲也, 天野 浩, “AlGa<sub>N</sub> ホモ接合トンネルジャンクション深紫外 LED の低電圧駆動”, 2021 年(令和 3 年)春季 応用物理学会第 68 回応用物理学関連連合講演会 16p-Z27-5 (2021-3)

2. 永田 賢吾, 穴田 智史, 齋藤 義樹, 久志本 真希, 本田 善央, 竹内 哲也, 天野浩, 山本 和生, 平山 司, “電子線ホログラフィー を用いた AlGa<sub>N</sub> ホモ接合トンネルジャンクションの電位分布解析” 2021 年(令和 3 年)秋季 応用物理学会第 82 回応用物理学関連連合講演会 12p-N101-8 (2021-9)
3. 永田 賢吾, 三輪 浩士, 松井 慎一, 坊山 晋也, 齋藤 義樹, 久志本 真希, 本田 善央, 竹内 哲也, 天野 浩, “AlGa<sub>N</sub> ホモ接合トンネルジャンクション深紫外 LED の低電圧駆動 (2)” 2021 年(令和 3 年)秋季 応用物理学会第 82 回応用物理学関連連合講演会 12p-N101-9 (2021-9)

## その他の発表

### その他の学術論文

1. 永田 賢吾, 市川 友紀, 竹田 健一郎, 永松 謙太郎, 岩谷 素顕, 上山 智, 天野 浩, 赤崎 勇: 「酸素雰囲気中での活性化アニールによる紫外発光素子の高効率化」, 電子情報通信学会技術研究報告 信学技報, Vol. 109, No. 290, pp. 75-80, (2009).
2. 市川友紀, 竹田健一郎, 小木曾裕二, 永田賢吾, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇, 吉田治正, 桑原正和, 山下陽滋, 管博文, 「UV レーザダイオードの動作電圧低減」, 電子情報通信学会技術研究報告, 信学技報, Vol.109, No.290, pp.65-69. (2009).

3. Kengo Nagata, Kenichiro Takeda, Tomoki Ichikawa, Kentaro Nagamatsu, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki “Activation of Mg-Doped p-Type  $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  in Oxygen Ambient” Japanese Journal of Applied Physics, **48**, 101002, (2009).
4. Kengo Nagata, Tomoki Ichikawa, Kenichiro Takeda, Kentaro Nagamatsu, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki: “High Output Power AlGaIn/GaN Ultraviolet Light Emitting Diodes by Activation of Mg-Doped P-Type AlGaIn in Oxygen Ambient” , Proceedings of 8th International Conference on Nitride Semiconductors (2009-10), Phys. Status Solidi A **207**, 1393 (2010).
5. T. Ichikawa, K. Takeda, Y. Ogiso, K. Nagata, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, H. Yoshida, M. Kuwabara, Y. Yamashita, and H. Kan, “Reduction in operation voltage of UV laser diode”, Gallium Nitride Materials and Devices V. Edited by Chyi, Jen-Inn; Nanishi, Yasushi; Morkoç, Hadis; Litton, Cole W.; Piprek, Joachim; Yoon, Euijoon. Proceedings of the SPIE, Volume **7602**, 760223 (2010).
6. Kenichiro Takeda, Kengo Nagata, Tomoki Ichikawa, Kentaro Nonaka, Yuji Ogiso, Yoshinori Oshimura, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, and Hirofumi Kan “Internal quantum efficiency and internal loss of ultraviolet laser diodes on the low dislocation density AlGaIn underlying layer” Phys. Status Solidi C **8**, 464 (2011).

7. Kengo Nagata, Kentaro Nonaka, Tomoki Ichikawa, Kenichiro Takeda, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, and Hirofumi Kan, “Reduction in threshold current density of UV laser diode”, *Phys. Status Solidi C* **8**, 1564 (2011).
8. K. Takehara, K. Takeda, K. Nagata, H. Sakurai, S. Ito, M. Iwaya T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano, “Transparent Electrode for UV Light-Emitting-Diodes”, *Phys. Status Solidi C* **8**, 2375 (2011).
9. Shun Ito, Kenichiro Takeda, Kengo Nagata, Hiroki Aoshima, Kosuke Takehara, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, “Growth of GaN and AlGaN on (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”, *Phys. Status Solidi C* **9**, 519 (2012).
10. Kengo Nagata, Kenichiro Takeda, Yoshinori Oshimura, Kosuke Takehara, Hiroki Aoshima, Shun Ito, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, Hirofumi Kan, “Injection efficiency in AlGaN-based UV laser diode”, *Phys. Status Solidi C* **8**, 2384 (2011).
11. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Taiji Yamamoto, Yoshiki Saito, and Hisayuki Miki, “Origin of optical absorption in AlN with air voids”, *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, SCCC29 (2019).

12. Keita Kataoka, Tetsuo Narita, Kayo Horibuchi, Hiroaki Makino, Kengo Nagata, Yoshiki Saito, “Formation mechanism and suppression of Ga-rich streaks at macro-step edges in the growth of AlGa<sub>N</sub> on an AlN/sapphire-template”, J. Cryst. Growth **534**, 125475 (2020).
13. Taichi Matsubara, Kengo Nagata, Maki Kushimoto, Shigekazu Tomai, Satoshi Katsumata, Yoshio Honda, and Hiroshi Amano, “Sputtered polycrystalline MgZnO/Al reflective electrodes for enhanced light emission in AlGa<sub>N</sub>-based homojunction tunnel junction DUV-LED”, Appl. Phys. Express **15**, 044001 (2022).

その他の学会発表

国際学会

1. Kengo Nagata, Tomoki Ichikawa, Kenichiro Takeda, Kentaro Nagamatsu, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, and Isamu Akasaki: “High Output Power AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Ultraviolet Light Emitting Diodes by Activation of Mg-Doped P-Type AlGa<sub>N</sub> in Oxygen Ambient,” The 8<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors abstract Book Vol.2 pp.981-982, (2009-10).
2. T. Ichikawa, K. Takeda, Y. Ogiso, K. Nagata, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, H. Yoshida, M. Kuwabara, Y. Yamashita, and H. Kan, “Reduction in operation voltage of UV laser diode”, SPIE Photonics West 2010, San Francisco, California, USA, 23-28 January 2010.

3. Kenichiro Takeda, Tomoki Ichikawa, Kengo Nagata, Yuji Ogiso, Yoshinori Oshimura, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, and Hirofumi Kan, “Optical waveguide layers in UV laser diodes on the low dislocation density AlGa<sub>N</sub> underlying layer”, The 37<sup>th</sup> International Symposium on Compound Semiconductor, Takamatsu Symbol Tower, Kagawa, Japan, 31 May 2010, TuC4-6, 17:45 - 18:00.
4. Kengo Nagata, Kentaro Nonaka, Tomoki Ichikawa, Kenichiro Takeda, Motoaki Iwaya, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, and Hirofumi Kan, “Reduction in threshold current density of UV laser diode”, The 3rd International Symposium on Growth of III-Nitrides, Montpellier 5-7 July 2010, abstract, P.112, TuP-47.
5. Kosuke Takehara, Kenichiro Takeda, Kengo Nagata, Hisashi Sakurai, Shun Ito, Motoaki Iwaya Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Isamu Akasaki, and Hiroshi Amano, “Transparent Electrode for UV Light-Emitting-Diodes”, The International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), Tampa, Florida, U.S.A., 19 – 24 September 2010.
6. Kengo Nagata, Kenichiro Takeda, Yoshinori Oshimura, Kosuke Takehara, Hiroki Aoshima, Shun Ito, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita, and Hirofumi Kan, “Injection efficiency in AlGa<sub>N</sub>-based UV laser diode”, The International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), Tampa, Florida, U.S.A., 19 – 24 September 2010.

7. Keita Kataoka, Kayo Horibuchi, Yoshiki Saito, Hiroaki Makino, Kengo Nagata, and Y Kimoto, "Influence of Macrosteps on Deep-ultraviolet Emission from AlGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum wells" International Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-7, Warsaw, Poland, 5-10 August 2018.
8. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Taiji Yamamoto, Yoshiki Saito, and Hisayuki Miki, "Origin of optical absorption in AlN with air voids", The International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2018), Kanazawa, Japan, 11 November - 16 November 2018.
9. Kengo Nagata, Hiroaki Makino, Keita Kataoka, Tetsuo Narita, and Yoshiki Saito, "Behavior of AlGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> MQWs Emission by Improving Underling Layer" 13th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-13), Bellevue, Washington, 8 July 2019.
10. Kengo Nagata, Taiji Yamamoto, Hiroaki Makino, Keita Kataoka, Tetsuo Narita, and Yoshiki Saito, "Emission characteristics of AlGa<sub>N</sub> / AlGa<sub>N</sub> MQWs by improving n-type AlGa<sub>N</sub> layer", The 9<sup>th</sup> Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, Okinawa, Japan, 11 November 2019.
11. Taichi Matsubara, Kengo Nagata, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, and Hiroshi Amano, "Sputtered polycrystalline MgZnO as transparent electrode in AlGa<sub>N</sub>-based homojunction tunnel junction deep-ultraviolet light-emitting diode for significant emission enhancement", *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021*, Oral, Area 1 1061, VIRTUAL, 6 November 2021.

12. Maki kushimoto, Taichi Matsubara, Kengo Nagata, Tatsuhiko Tanaka, Yoshio Honda, and Hiroshi Amano, “Development of reflective electrodes for deep-ultraviolet LEDs using polycrystalline MgZnO structure films”, *OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022*, Oral, VIRTUAL, 22 April 2022.
13. Rie Iwatsuki, Hisanori Ishiguro, Maho Fujita, Satoshi Kamiyama, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Kengo Nagata, Koji Okuno, and Yoshiki Saito, “Interference effect in deep-ultraviolet light emitting diodes with p-AlGaIn contact layers and ITO/Al electrodes”, 28<sup>th</sup> International semiconductor laser conference, Matsue, Japan, 16-19, October 2022.
14. Tatsuhiko Tanaka, Taichi Matsubara, Kengo Nagata, Maki Kushimoto, Yoshio Honda, and Hiroshi Amano, “Sputtered polycrystalline MgZnO/Al reflective electrodes for AlGaIn based homojunction tunnel junction deep-ultraviolet LEDs”, The 4th International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Nagano, Japan, 23-27, October 2022.

#### 国内学会

1. 永田賢吾, 竹田健一郎, 永松謙太郎, 都築 宏俊, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇:「活性化アニールによる p 型 Al<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N の正孔濃度と接触比抵抗の評価」: 1a-ZJ-33, 2009 年(平成 21 年)春季 応用物理学会第 56 回応用物理学関連連合講演会講演予稿集, pp. 420, (2009-3 筑波大学)

2. 永田賢吾, 竹田健一郎, 市川友紀, 永松謙太郎, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇: 「p-AlGaN の活性化アニール特性」, 日本結晶成長学会ナノエピ分科会 第1回窒化物半導体結晶成長講演会「窒化物半導体結晶成長の未来を展望する」 予稿集, pp. SAT-01, (2009-5).
3. 永田賢吾, 竹田健一郎, 市川友紀, 永松謙太郎, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇: 「酸素雰囲気中での p 型 AlGaN の活性化による高出力 AlGaN/GaN 紫外 LED」: 11a-X-11, 2009年(平成21年)秋季 応用物理学会第70回応用物理学関連連合講演会 講演予稿集, pp.370, (2009-9).
4. 市川友紀, 竹田健一郎, 小木曾裕二, 永田賢吾, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇, 吉田治正, 桑原正和, 山下陽滋, 菅博文, 「UV レーザダイオードの動作電圧低減」, 電子情報通信学会技術研究報告, ED2009-142, CPM2009-116, LQE2009-121, 徳島大学, 2009.11.19-2009.11.20.
5. 永田賢吾, 市川友紀, 竹田健一郎, 永松謙太郎, 岩谷素顕, 上山智, 天野浩, 赤崎勇, 「酸素雰囲気中での活性化アニールによる紫外発光素子の高効率化」, 電子情報通信学会技術研究報告, ED2009-144, CPM2009-118, LQE2009-123, 徳島大学, 2009.11.19-2009.11.20.
6. 永田賢吾, 野中健太郎, 市川友紀, 竹田健一郎, 岩谷素顕, 竹内哲也, 上山智, 天野浩, 赤崎勇, 吉田治正, 桑原正和, 山下陽滋, 菅博文, 「UV レーザダイオードの閾値電流密度の低減」, 第2回窒化物半導体結晶成長講演会 プレ ISGN-3, 予稿集, FR-14.

7. 竹原孝祐,竹田健一郎,永田賢吾,櫻井悠,岩谷素顕,竹内哲也,上山智,赤崎勇,天野浩,  
「紫外発光素子用透明電極の検討」, 2010年(平成22年)秋季 応用物理学会 第70  
回応用物理学関連連合講演会.
8. 竹田健一郎, 永田賢吾, 竹原孝祐, 青島宏樹, 伊藤駿, 押村吉徳, 岩谷素顕,  
竹内哲也, 上山智, 天野浩, 赤崎勇, 吉田治正, 桑原正和, 山下陽滋, 菅博文,  
「ELO AlGa<sub>N</sub> 下地層上に作製した紫外レーザダイオードの特性評価」, 2010年  
(平成22年)秋季 応用物理学会 第70回応用物理学関連連合講演会.
9. 永田賢吾, 三輪浩士, 松井慎一, 坊山晋也, 齋藤義樹, 本田善央, 天野浩, “p  
型 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤1)における Mg-H の役割”, 2020年(令和2年)秋季 応用物理学  
会第81回応用物理学関連連合講演会 9a-Z02-4 (2020-9).
10. 松原太一, 永田賢吾, 久志本真希, 本田善央, 天野浩, “深紫外LEDの発光出力  
向上に向けた多結晶スパッタリング MgZnO 透明電極” 2021年(令和3年)秋季 応  
用物理学会第82回応用物理学関連連合講演会 12p-N101-10 (2021-9).
11. 岩月梨恵, 藤田真帆, 石黒永孝, 上山智, 岩谷素顕, 竹内哲也, 永田賢吾,  
奥野浩司, 齋藤義樹, “組成傾斜 p-AlGa<sub>N</sub> 層と p-Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N コンタクト層を有する  
深紫外 LED” 2022年(令和4年)春季 応用物理学会第69回応用物理学関連連合講  
演会 26a-E203-8 (2022-3).

12. 高畑 勇汰, 可知 朋晃, 岩月 梨恵, 石黒 永孝, 上山 智, 竹内 哲也, 岩谷 素顕, 永田 賢吾, 奥野 浩司, 齋藤 義樹, “p-AlGaN 層コンタクト抵抗の AlN モル分率依存性” 2022 年(令和 4 年)秋季 応用物理学会第 83 回応用物理学関連連合講演会 22p-C200-2 (2022-9).

## 受賞

1. The 9th International Conference on Light Emitting Devices and Their Industrial Applications, *Young Researcher's Paper award*.