

# Al, Ga, In 添加 MgO 薄膜における欠陥形成が発光特性に与える影響

## Impact of Defect Formation on Emission Property of Al, Ga or In Doped MgO Films

三富 俊希<sup>1)</sup>

指導教員 尾沼 猛儀<sup>1,2)</sup>

研究協力者 高坂 亘<sup>1)</sup>, 松田 真樹<sup>1)</sup>, 小川 広太郎<sup>1)</sup>, 日下 皓也<sup>1)</sup>,  
太田 優一<sup>3)</sup>, 金子 健太郎<sup>4)</sup>, 藤田 静雄<sup>5)</sup>, 山口 智広<sup>2)</sup>, 本田 徹<sup>2)</sup>

- 1) 工学院大学 工学研究科 電気・電子工学専攻 固体物性研究室  
2) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科  
3) 東京都立産業技術研究センター 4) 立命館大学 5) 京都大学

キーワード: 半導体, 超ワイドギャップ, 酸化物, ミスト化学気相堆積法, 発光特性

### 1. 背景

深紫外線(Deep ultraviolet: DUV)、真空紫外線(Vacuum ultraviolet: VUV)は、ウイルスの不活化、殺菌が可能である。現在、DUV、VUV 域の光源は希ガスをを用いた放電ランプが多い。然し、放電ランプでは発光波長に制限があり、装置が大型であるといったデメリットがある。これらの問題を解決するために、DUV、VUV 域で発光する半導体材料の開発が求められる。本研究室では、その材料として岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O)に注目している。RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O は、2.45-7.78 eV の間でバンドギャップが可変であり、DUV、VUV 域の発光材料として期待される[1-4]。これまでに DUV、VUV 域で発光する LED の実現に向けて、Al、Ga、In を添加した RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜を製作し、電気的特性の評価[5]と光学的特性の評価[6]が行われ、ドナー性不純物としての振る舞いが報告されてきた。本講演では、RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の終端材料である酸化マグネシウム(MgO)に Al、Ga、In を添加した試料の発光特性の調査を行った。

### 2. 実験方法

測定試料は、ミスト化学気相堆積法(CVD)法により、MgO(100)基板の上に Al、Ga、In 添加 MgO 薄膜を成長させた。成長温度は 700°Cとし、成長時間は Al

添加試料では 1h、Ga、In 添加試料では 2h とした。膜厚は 120-850 nm 程であった。固相中不純物組成は二次イオン質量分析(SIMS)、ラザフォード後方散乱分析(RBS)により求めた。VUV-カソードルミネッセンス(CL)測定では、波長 200 nm 以下の光が酸素に吸収されることから、光路を窒素で置換した VUV 分光システム[2]を用いた。また電子銃の加速電圧を 5 kV、エミッション電流を 41 μA とした。可視域から近紫外域の CL 測定では加速電圧は 10 kV、フィラメント電流を 1.8 A とした。フォトルミネッセンス(PL)、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定でも、VUV-CL 測定と同様の VUV 分光システム[2]を用いた。光源は重水素ランプを用い、160 nm の光を試料に照射した。また比較として MgO のホモエピタキシャル薄膜の測定を行った。

### 3. 結果と考察

表 1 に SIMS 及び RBS の測定結果を示す。固相中の Al、Ga、In 組成比は、それぞれ  $2.7 \times 10^{18}$ 、 $4.0 \times 10^{18}$ 、 $1.9 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。図 1 に 6 K での VUV-CL スペクトルを示す。MgO ホモエピタキシャル薄膜では、7.63 eV にバンド端付近(NBE)の発光を観測した他、6.2 eV に結晶内の欠陥が関与した発光帯が現れた。この発光帯は Mg 空孔(V<sub>Mg</sub>)が関与する発光であると考えられる[6,7]。Al 添加試料では、NBE

発光の他に、5.3 eV 付近に発光帯を観測した。この発光は、 $V_{Mg}$  に Al が複合した欠陥( $V_{Al}$  センター)が関与すると考えられる[8]。Ga, In 添加試料では、4.0-5.0 eV の範囲で発光帯が観られた。PL 測定において、Ga 添加試料では 4.7 eV 付近、In 添加試料では 4.4 eV 付近にそれぞれ発光帯を観測した。PLE 測定から、アクセプター型欠陥の関与が示唆されたことから、 $V_{Al}$  センターと同様の欠陥である  $V_{Ga}$ 、 $V_{In}$  センターが関与する発光と考えられる。図 2 に可視域から近紫外域の CL スペクトルを示す。MgO ホモエピタキシャル薄膜と Al 添加試料では 2.6 eV 付近、Ga, In 添加試料では 3.7 eV 付近に酸素空孔( $V_o$ )が関与する発光を観測した。価電子帯から伝導帯へのフェルミ準位のシフトにより  $V_o$  関連の発光エネルギーが高エネルギーシフトすることが理論計算[9]から予測されている。このため、Ga, In 添加試料における発光ピークの高エネルギー側へのシフトは、フェルミ準位の変化を示唆すると考えられる。

#### 4. まとめ

ミスト CVD 法により、MgO(100)基板上に Al, Ga, In 添加 MgO 薄膜を成長した。Al 添加試料では 5.3 eV、Ga 添加試料では 4.7 eV 付近、In 添加試料では 4.4 eV 付近に不純物に因る発光帯を観測した。これらの発光帯は、Mg 空孔と不純物が複合した欠陥の発光であると考えられる。また可視域から近紫外域において Ga, In 添加試料では、フェルミ準位の変化を示唆する発光ピークのシフトを観測した。これらの結果は、Al, Ga, In が MgO 中でドナー型不純物として振舞うことを示唆している。

#### 謝辞

本研究の一部は科研費(20H00246、22K04952)及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

#### 参考文献

- [1] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 061903 (2018).  
 [2] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **119**, 132105 (2021).

- [3] K. Ishii *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 052011 (2019).  
 [4] A. Segura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 278 (2003).  
 [5] 松田他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-E102-8. (2023).  
 [6] 高坂他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-P06-13. (2022).  
 [7] R. T. Williams *et al.*, Phys. Rev. B **20**, 1687 (1979).  
 [8] W. P. Unruh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **30**, 446 (1973).  
 [9] P. Rinke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 126404 (2012).

表 1. Al, Ga, In 添加 MgO 薄膜の SIMS、RBS 結果

	Al	Ga	In
原料不純物濃度 [mol%]	1.0	0.9	0.9
固相中不純物組成 [atoms/cm <sup>3</sup> ]	$2.7 \times 10^{18}$	$4.0 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{20}$

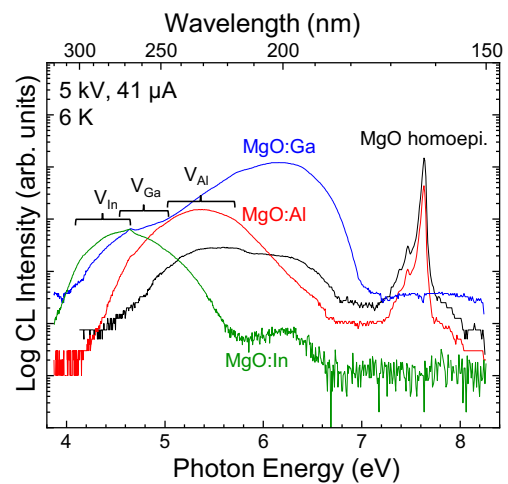


図 1. 6 K における MgO ホモエピタキシャル薄膜と不純物添加 MgO 薄膜の VUV-CL スペクトル。

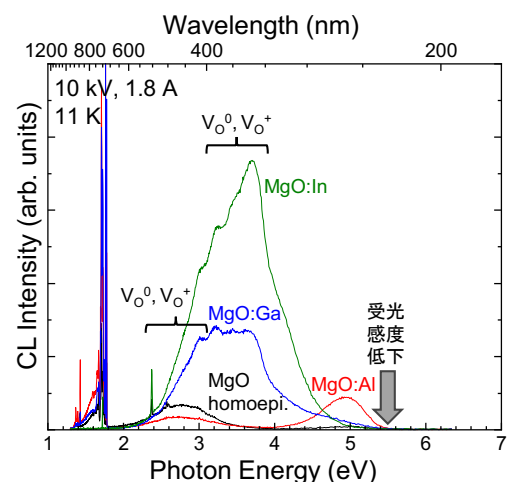


図 2. 11 K における MgO ホモエピタキシャル薄膜と不純物添加 MgO 薄膜の可視域から近紫外域の CL スペクトル。