

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¹⁾

指導教員 尾沼 猛儀^{1,2)}

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

- 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_xZn_{1-x}O)に注目している。RS-Mg_xZn_{1-x}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_xZn_{1-x}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_xZn_{1-x}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 2.7×10^{18} 、 4.0×10^{18} 、 1.9×10^{20} atoms/cm³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_{Mg})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 ³] | 2.7×10^{18} | 4.0×10^{18} | 1.9×10^{20} |

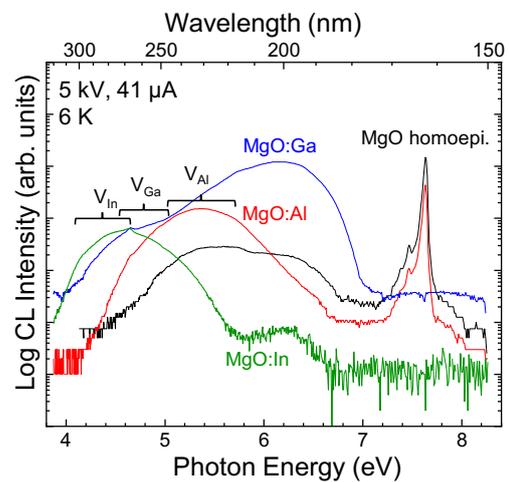


図 1. 6 K における MgO ホモエピタキシャル薄膜と不純物添加 MgO 薄膜の VUV-CL スペクトル。

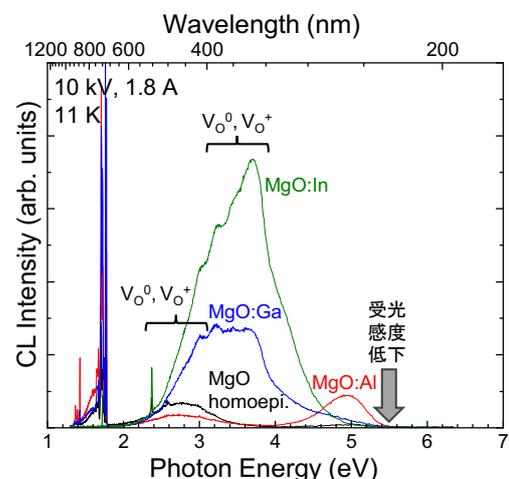


図 2. 11 K における MgO ホモエピタキシャル薄膜と不純物添加 MgO 薄膜の可視域から近紫外域の CL スペクトル。