

ミスト CVD 法により成膜した In ドープ MgO 薄膜の発光特性

Emission Property of In Doped MgO Films Grown by Mist Chemical Vapor Deposition Method

高坂 亘¹⁾

指導教員 尾沼 猛儀¹⁾

研究協力者 小川 広太郎^{2,1)}, 松田 真樹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¹⁾, 本田 徹¹⁾

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) (株)オーク製作所 3) 都産技研 4) 立命館大学 5) 京都大学

キーワード: 岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛, カソードルミネッセンス, ミスト CVD

1. 背景

波長 100 nm から 200 nm の光は真空紫外線(VUV)と呼ばれ、ウィルスの不活化、オゾン生成、微細加工技術などの多くの分野で応用されている。本研究室では、VUV 域の半導体発光材料として岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-MgZnO)に注目している。MgO 薄膜は室温で 166 nm 付近にバンド端付近(NBE)の発光を示すが[1]、Zn を 5%程混晶化させると 205 nm 付近へと急激に長波長シフトする[2,3]。そこで更なる短波長化を目指し、Zn 組成を 1%以下に減らした Zn ドープ MgO 薄膜を成長した。すると、170 nm 付近に NBE 発光が現れることが分かった[4]。しかし、200 nm 付近に深い準位が関与した発光が支配的に現れた。この発光起源には、Mg 空孔が関与すると報告されている[5]が、詳細は明らかになっていない。仮に Mg 空孔であればアクセプター型欠陥であるため、ドナー不純物のドーピングによる欠陥密度の変化が予測される。そこで本研究では、ドナー不純物である 3 価の陽イオンとして、In を MgO にドーピングした薄膜の発光特性を調査し、200 nm 付近の発光帯の振舞いを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

ミスト化学気相堆積法(CVD)法により MgO(100)基

板上へ In ドープ MgO の結晶成長を行った。前駆体溶液の溶質には $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ を用い、溶媒には純粋と酢酸を 8:2 の割合で混ぜたものを使用した。成長温度は 700°C、成長時間は 2 時間とした。膜厚は 800 nm 程度であった。固相中 In 組成はラザフォード後方散乱分析法(RBS)測定により求めた。VUV 域の CL 測定では、光路を窒素で置換した VUV 分光システムを用いた[1]。VUV 域の CL 測定では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 測定では加速電圧を 10 kV、フィラメント電流を 1.8 A とした。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 RBS 測定結果を示す。溶液中 In モル濃度が 0.9 mol%、1.8 mol%の固相中 In 組成は、それぞれ 0.36 mol%、0.40 mol%であった。図 1 に 6 K での遠紫外域における CL スペクトルの比較を示す。MgO ホモエピタキシャル薄膜では、7.63 eV に NBE 発光を観測した他、6.2 eV、5.3 eV に深い準位が関与した発光帯が現れた。上述の通り、後者 2 つは V センターが関与すると報告されている[5]。0.01 mol%の In ドープ薄膜では、NBE 発光を観測したが、In 濃度の増加により、

観測されなくなった。6.2 eV 付近の発光強度は、In 濃度の増加に伴い、一旦増加し減少した。低 In 濃度では、補償欠陥として Mg 空孔を形成したことが示唆された。In 濃度を増加させると、In が Mg 空孔を置換、或いは In と Mg 空孔の複合欠陥が非輻射再結合中心となる可能性が示唆された。これらのことから、6.2 eV 付近の発光は Mg 空孔や複合欠陥が関与することが示唆された。4.6 eV 以下では検出器の受光感度により強度が減少するため、可視域に感度のある検出器で再測定した。図 2 に可視域から近紫外域の CL スペクトルの比較を示す。MgO ホモエピタキシャル薄膜では 2.6 eV 付近、In ドープ薄膜では 3.7 eV 付近に酸素空孔由来の F センター[6]が関与している発光を観測した。In ドープによる発光エネルギーの変化は、フェルミ準位の変化を示唆している可能性があるが、詳細は今後検討する必要がある。

4. まとめ

ミスド CVD 法により、MgO(100)基板上に In ドープ MgO 薄膜を成長した。In ドープは酸素、Mg の双方の空孔型欠陥を誘発することが分かった。In 濃度 0.01 mol% の試料では MgO の NBE 発光を観測したが In 濃度の増加により観測されなくなった。6.2 eV 付近の発光強度は、原料 In 濃度により変化したことから、Mg 空孔やその複合欠陥が関与することが示唆された。

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. **119**, 132105 (2021).
- [2] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 061903 (2018).
- [3] K. Ishii *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 052011 (2019).
- [4] W. Kosaka *et al.*, Compound Semiconductor Week 2022, P2.16. (2022).

[5] R. T. Williams *et al.*, Phys. Rev. B **20**, 1687 (1979).

[6] P. Rinke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 126404 (2012).

表 1. In ドープ MgO 薄膜の RBS 測定結果

原料 In 濃度[mol%]	0.01	0.2	0.9	1.8
固相中 In 組成[mol%]	—	—	0.36	0.40

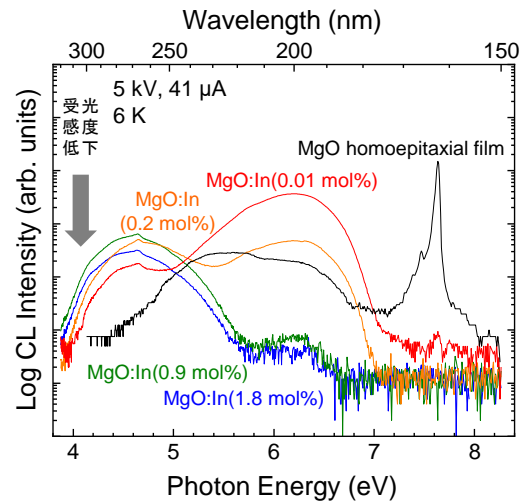


図 1. 6 K での MgO ホモエピタキシャル薄膜と In ドープ MgO 薄膜の遠紫外域の CL スペクトル。

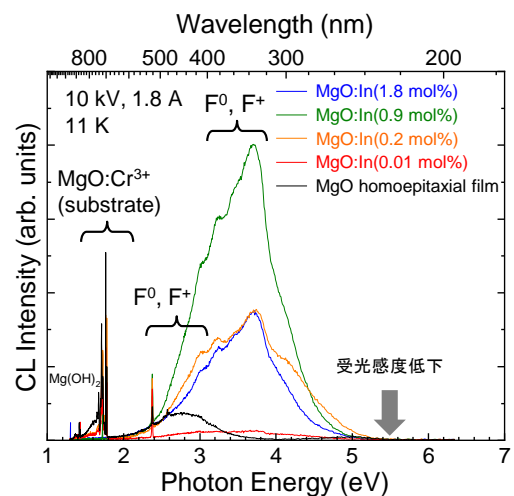


図 2. 11 K での MgO ホモエピタキシャル薄膜と In ドープ MgO 薄膜の可視域から近紫外域の CL スペクトル。