

パルスレーザー蒸着法を用いた SnO_xN_y 薄膜の合成と物性評価Physical properties of SnO_xN_y thin film grown by pulsed laser deposition

東大院理,¹ KAST,² JST-CREST,³ UTTAC⁴ °山崎 崇範,¹ 廣瀬 靖,^{1,2,3} 中尾 祥一郎,^{2,3} 原山 勲,⁴
関場 大一郎,⁴ 長谷川 哲也^{1,2,3}

Univ. of Tokyo,¹ KAST,² JST-CREST,³ Tsukuba Univ.⁴ °Takanori Yamazaki,¹ Yasushi Hirose,^{1,2,3}
Shoichiro Nakao,^{2,3} Isao Harayama,⁴ Daiichiro Sekiba,⁴ and Tetsuya Hasegawa^{1,2,3}

E-mail: t-yamazaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景】 ZnO や In_2O_3 などのワイドギャップ酸化物半導体と InN などの窒化物半導体の混晶(酸窒化物半導体)によるバンドエンジニアリングが近年報告されている[1,2]。酸化スズは代表的な酸化物半導体であり、ルチル型 SnO_2 および非晶質 SnO_2 が n 型透明導電体として、 α - PbO 型 SnO が両極性半導体として研究されてきた。酸化スズへの窒素ドーピングによる p 型化の試みはこれまでに行われているが、主成分レベルで窒素を含む酸窒化物の物性についての報告は数少ない。我々は今回、非晶質および α - PbO 型の酸窒化スズ薄膜の合成と物性評価を試みたので報告する。

【実験】 成膜にはパルスレーザー蒸着法(PLD 法)を用いた。ターゲットには SnO 焼結体を用い、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマソースにより活性化した窒素をプロセスガスとして導入した。ECR ソースの入力電流 I_{ECR} を 0-40 mA の範囲で変えることで窒素量の制御を試みた。非晶質 SnO_xN_y 薄膜は熱酸化 Si 基板上に、 α - PbO 型 SnO_xN_y 薄膜は YSZ (001)基板上に作成した。作成した薄膜は X 線回折(XRD)により結晶構造を、エネルギー分散型 X 線分光法および弾性反跳粒子検出法により化学組成を評価した。紫外可視分光光度計を用いて光学特性を測定した。導電性試料については 4 端子抵抗及び Hall 効果測定により電気輸送特性を調べた。

【実験結果】 熱酸化 Si 基板上に非加熱で作成した薄膜は I_{ECR} によらず非晶質であった。薄膜中の窒素量は I_{ECR} の増加に伴って増大し(Fig.1)、化学組成から求めた nominal Sn の価数は +2 から +3.8 に変化した。Sn の価数変化に伴って光学ギャップも増大した。一方、全ての非晶質薄膜は高い電気抵抗を示し($\sim 10^1 - \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)、Hall 効果測定は困難であった。

YSZ 基板上に 350 °C で作成した薄膜は α - PbO 型 SnO に相当する XRD ピークを示したが、ピーク強度は I_{ECR} の上昇に伴って減少し、 $I_{\text{ECR}} = 40 \text{ mA}$ で非晶質となった(Fig.2)。同時に、薄膜の色は灰色から黄色へと変化した。非晶質膜と同様の Sn^{2+} から Sn^{4+} への価数変化が示唆された。結晶質薄膜は $7 \times 10^{-1} - 8 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗を示し、 I_{ECR} の増加に伴い p 型から n 型へと伝導キャリアが変化した。これはアニオン過剰の Sn(II) 酸窒化物からアニオン不足の Sn(IV) 酸窒化物への相転移によると考えられる。アニオン組成と結晶構造や電気輸送特性との関係についての詳細な議論は当日行う。

[1] 岡崎他 2013 年春季応用物理学会 29p-F2-1

[2] 松島他 2013 年秋季応用物理学会 17a-B4-3

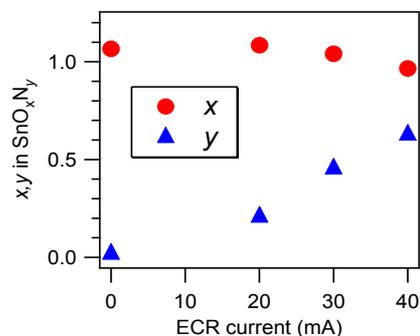


Fig.1 Chemical compositions of the amorphous SnO_xN_y thin films

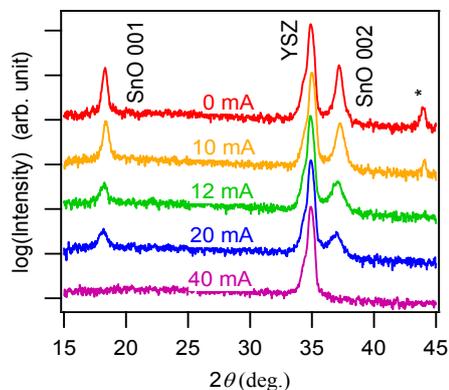


Fig.2 XRD patterns of the SnO_xN_y thin films grown on YSZ (001) with various I_{ECR} . Asterisk represents impurity peak.