

擬似Ⅲ-V族窒化物半導体 ZnSnN_2 のバルク結晶合成と評価

Synthesis and evaluation of properties on a quasi-Ⅲ-V nitride semiconductor of ZnSnN_2 .

○川村 史朗¹、谷口 尚¹、山田 直臣² (1. 物質・材料研究機構、2. 中部大工)

○Fumio Kawamura¹, Takashi Taniguchi¹, Naoomi Yamada² (1.NIMS, 2.Chubu Univ.)

E-mail: KAWAMURA.Fumio@nims.go.jp

1. 緒言

Ⅲ-V族窒化物は幅広くバンドギャップをカバーしていることや優れた結晶の安定性により、発光素子からパワーデバイスまで広範囲に開発が進められているが、GaやInといった希少元素を使用することがデメリットとなる場合がある。特に次世代の高効率太陽電池材料や光触媒開発においては安価な元素から構成されることが求められるため、バンドギャップを広くカバーすることが可能なⅢ-V族窒化物代替材料の開発が期待される。

ZnSnN_2 はⅢ-V族窒化物のⅢ族位置をⅡ族、Ⅳ族で交互に置き換えた擬似Ⅲ-V族窒化物材料であり、第一原理計算から直接遷移の半導体 ($E_g=1.4\text{eV}$) であることが示されている上に[1]、Sn 位置を Si や Ge で置き換えることで 1.4~5.5eV という広いバンドギャップチューニングが可能であることが示唆されている。ここで、計算から求められた ZnSnN_2 結晶のバンドギャップは、太陽電池の効率を最大化する値である。

ZnSnN_2 結晶は大きな可能性を有しているが、分解温度が低く、バルク結晶合成が困難であった。2015 年春の応用物理学会において、我々は、高圧下で分解温度を上昇させることで初めて高品質バルク ZnSnN_2 結晶合成に成功したことを報告した。

今回、 ZnSnN_2 の Zn, Sn の占有サイトを構造解析し、電気特性調査を行った。

2. 実験

結晶合成は、ダイヤモンドの量産で広く用いられているベルト型高圧装置を用いて行った。高圧下で結晶合成を行うことで ZnSnN_2 結晶の分解温度を上昇させることが可能となる。 ZnCl_2 , SnCl_4 , Li_3N (または NaN_3) の窒素源を複分解反応させることで ZnSnN_2 結晶を合成した。

3. 結果と考察

前回の応用物理学会報告において、高圧下で ZnSnN_2 結晶のバルク合成に成功したことを報告したが、合成可能領域を P-T ダイアグラム上に示すと図 1 のようになる。

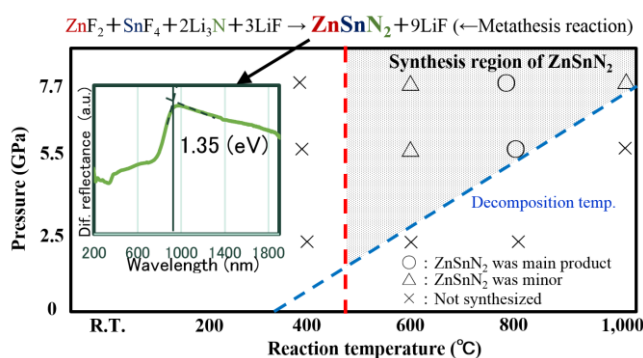


図 1. 複分解反応による ZnSnN_2 結晶合成の P-T ダイアグラムと、得られた結晶の拡散反射スペクトル

圧力 5 万 5 千気圧以上、温度 600°C 以上で ZnSnN_2 結晶合成が確認された。横軸を温度として、合成可能な下限圧力を大気圧まで外挿することで、 ZnSnN_2 結晶の分解温度を見積もることが可能である。 ZnSnN_2 結晶の分解温度は約 350~400°C であり、目的とする太陽電池や光触媒用途として応用可能であることが示唆された。また、結晶の酸・アルカリ耐性を試験した結果、自然界において分解或いは溶解することはなく、外的条件に暴露されたとしても触媒等として応用可能であることも示唆された。

一方、本手法を用いた場合、反応開始温度が約 600°C であり、常圧での分解温度を超えていることから、高圧下で分解温度を上昇させることが合成の必須条件であることが示された。

拡散反射法によりバンドギャップを測定した結果、ほぼ太陽電池の理論限界効率を発揮することの可能な $E_g=1.35\text{eV}$ を示した。

参考文献

- [1] Lahourcade *et al.*, Adv. Mater. **25**, 2562 (2013).