ZnSnN2結晶の作製と評価(2) ースパッタ多結晶膜ー

Reactive Sputter-Deposition of ZnSnN₂ Polycrystalline Thin Films

竹内 智之¹、曹 祥¹、川村 史朗²、^O山田 直臣¹(1. 中部大工、2. 物材機構)

T. Takeuch¹, X. Cao¹, F. Kawamura², ^oN. Yamada¹ (1. Chubu Univ., 2. NIMS)

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【背景】最近, III 族窒化物の拡張を目指して, III 族元素を Zn (II 族)と IV 族で置換した Zn-IV-N₂ 系半導体の研究がなされるようになってきた[1]。 これらのうち, ZnSnN₂ は第一原理計算からバンド ギャップが~1.4 eV の直接遷移半導体であると予 測されており[2],太陽電池の吸収層として有望 である。しかし,本材料は理論的研究が先行して おり,実験的に結晶構造や電子物性について調 べた報告は極めて少ない。我々は,ZnSnN₂のバ ルク合成に成功し,その結晶構造がウルツァイト 派生カルコパイライト型構造(β-NaFeO₂型構造と も呼ばれる)であることを明らかにした。次の取組 みとして,我々は多結晶の薄膜を作製し,その特 性を調べている。本講演では,スパッタ法で作製 した多結晶薄膜の特性について報告する。

【実験】Zn-Sn 合金ターゲット(Zn/Sn 比 = 1.0) を用いた反応性スパッタ法により、ガラス基板上 へ ZnSnN₂ 多結晶薄膜を作製した。X 線回折 (XRD)法にて構造を, Hall 効果・Seebeck 効果測 定によりキャリア輸送特性を, 分光透過・反射率測 定からバンドギャップを評価した。

【結果と考察】ZnSnN₂多結晶薄膜は狭い基板 温度領域, $T_s = 250-350^{\circ}$ Cのみで得られた。基 板温度がこの範囲よりも高いと薄膜は成長しなか った。これはZnSnN₂の分解温度が低い(~600°C)



図 1 ZnSnN₂薄膜の XRD パターン: (a) 実測のパターン、 (b) 粉末 XRD のシミュレーションパターン

ことによると考えている。 T_s = 350℃ で作製した膜 厚130 nmの薄膜のXRDパターンを図1(a)示す。 粉末 XRD シミュレーションパターン(図 1(b))との 比較から、得られた薄膜がの ZnSnN2 であることが わかる。ここで得た薄膜の Hall 係数ならびに Seebeck 係数はいずれも負であり、n 型であること がわかった。van der Pauw 法によって求めた抵抗 率,キャリア濃度,移動度は,ぞれぞれ, ρ = $3.5 \times 10^{-3} \Omega$ cm, $n_e = 1.4 \times 10^{21}$ cm⁻³, $\mu = 1.3$ cm² V⁻¹ s⁻¹ であった。10²¹ cm⁻³ 台のキャリア濃度が得られ ていることから、伝導電子は強く縮退していると考 えられる。透過・反射測定から吸収係数 α を求め た。可視光領域における α は約 10^5 cm⁻¹と大きな 値であった。図 2 に $(\alpha hv)^2 - hv$ プロットを示す。こ の図から, バンドギャップの値は, $E_g = 1.7 \text{ eV}$ であ ると見積もられる。この値は, 理論的な予測値より も約0.3 eV 大きい。これは、上述の高いキャリア濃 度に起因する Burstein-Moss 効果によるものと解 釈できる。

当日は,キャリアの起源や伝導機構についての 詳細を議論する予定である。

〔参考文献〕

- [1] Punya et al., Phys. Status Solidi C 8, 2492 (2011).
- [2] Lahourcade *et al.*, Adv. Mater. **25**, 2562 (2013).



図 2 $T_s = 350^{\circ}$ C で成膜した ZnSnN₂多結晶薄膜の(αhu)² - hu プロット。 $E_g \sim 1.7 \text{ eV}$ と見積もられる。