

ミスト CVD 法によるフッ素添加 SnO₂ の単結晶薄膜成長

Epitaxial fluorine doped SnO₂ thin films grown by mist CVD

京都工繊大¹ ○(M1)奥村 太一¹, 西中 浩之¹, 吉本 昌広¹

Kyoto Inst. of Tech¹, ○Taichi Okumura¹, Hiroyuki Nishinaka¹, and Masahiro Yoshimoto¹

E-mail: m7621006@edu.kit.ac.jp

SnO₂、ZnO、ITO などの酸化物は、太陽電池や LED などの透明導電膜として利用されている。これらの透明導電膜は、多結晶薄膜での利用が主である。そのためエピタキシャル成長の報告例は少なく、その単結晶としての物性はあまり解明されていない。本研究ではミスト CVD 法により SnO₂:F 薄膜のエピタキシャル成長を試み、その結晶構造および物性の評価を行った。基板は c 面サファイアを用い、薄膜原料および不純物原料にはそれぞれ SnCl₄、NH₄F を用いた。

Fig. 1 に SnO₂:F 薄膜の XRD 2θ-ω 測定結果を示す。成膜時間は 1~40 分である。全てのサンプルで、SnO₂ の(200)のピーク位置より高角側にピークが観察された。また、成膜時間が長くなるに従い、ピーク位置が SnO₂ の(200)位置に近づいている。これは、成膜時間が短い（膜厚が薄い）場合には面内引張歪により、成長方向の格子定数が縮んだためと考えられる。一方で膜厚が厚くなると、歪緩和が進み、SnO₂ の格子定数に近づいている。また、成膜時間 1~40 分では、二つのピークが観察されているが、これは部分緩和しているためと考える。

Fig. 2 に SnO₂:F および無添加 SnO₂ のバンドギャップの膜厚依存性を示す。無添加 SnO₂ のバンドギャップは膜厚が薄くなるにつれ、3.6 eV から 4.0 eV に増大する。無添加 SnO₂ の場合、膜厚が薄い時には、歪により伝導帯準位が上がり、バンドギャップが大きくなる。また、SnO₂:F のバンドギャップは無添加の SnO₂ より大きくなっている。これはバースタインモスシフトによるものと考えている。SnO₂:F の膜厚が薄い薄膜（150 nm 以下）ではキャリア密度が $0.6\text{--}1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でバンドギャップは約 4.05 eV と一定で、膜厚の厚い(300 nm 以上)試料ではおよそ $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と 4.2 eV で一定であった。この挙動は、Fig. 3 のように歪により伝導帯準位が変化しているためであると考えている。SnO₂:F では、歪により伝導帯準位が上がるものの、伝導帯準位の中に存在するフェルミ準位の位置が変わらないため、バンドギャップに変化がないと考えている。膜厚の薄い薄膜ではバンドギャップが若干小さいが、これは厚いサンプルに比べてキャリア密度が小さく、バースタインモスシフトの影響が小さいためであると考えられる。

[1] M. Zhang, *et al.*, Appl. Surf. Sci, **423**, 611-618.

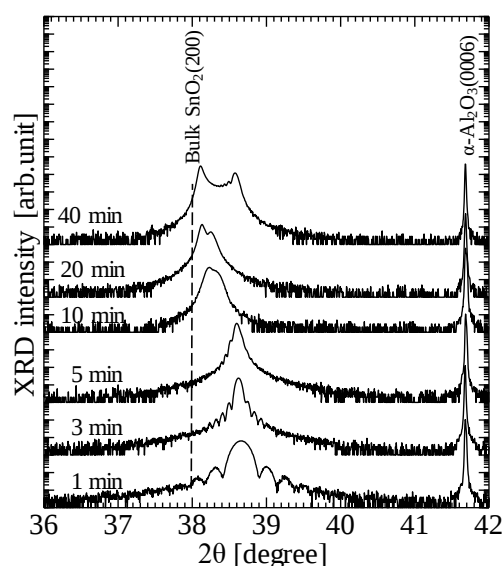


Fig. 1 XRD 2θ-ω scan profile of SnO₂:F thin films with different growth time on c-plane sapphire substrates around (200) peak of SnO₂.

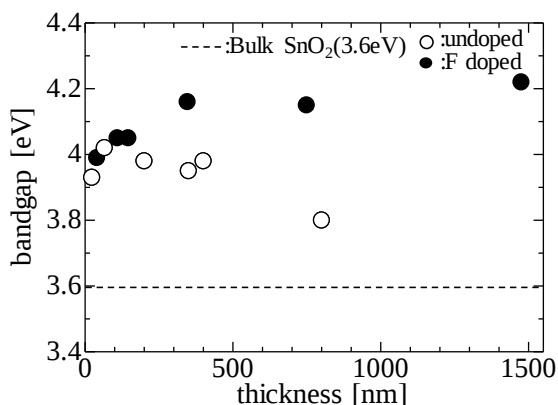


Fig. 2 Bandgap of undoped SnO₂ and SnO₂:F thin films with varying thickness.

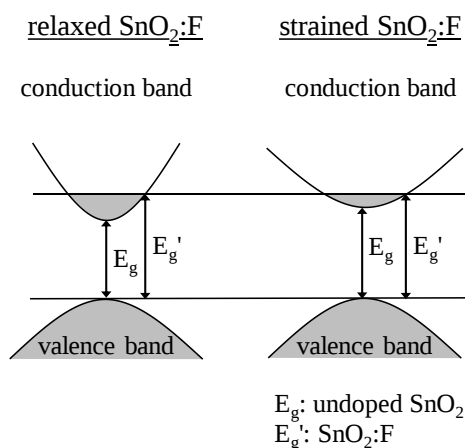


Fig. 3 Band structures of relaxed SnO₂ and strained SnO₂.