

新規多元系窒化物半導体 II-Sn-N₂ の合成と評価

P16

Synthesis and Evaluation of Novel Ternary Nitrides of II-Sn-N₂ Semiconductors.

川村 史朗 KAWAMURA.Fumio@nims.go.jp

物質・材料研究機構, 機能性材料研究拠点, 超高压グループ

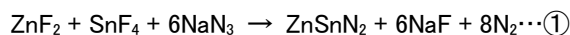
1. 背景

近年、(Al_xGa_yIn_{1-x-y})N 系窒化物半導体のデメリット(希少金属の使用・組成の偏析等)を回避するための新材料として II-IV-N₂ 系半導体が精力的に開発されている。特に ZnSnN₂ は、安価で無毒な元素から構成される上に、直接遷移の半導体であることから、太陽電池用材料として注目されている。

ZnSnN₂ 結晶は、Zn, Sn がランダムに配置したウルツ鉱型、Zn, Sn が交互配列した Pna2₁, Pmc2₁ が存在し得る。我々は高圧下複分解反応を用いることで良質な wz-ZnSnN₂ 結晶合成を試みた。また、ZnSnN₂ 結晶の Zn サイトを Mg で置き換えることで MgSnN₂ 結晶が合成可能であるか否かについて実験的に検討を行った。

2. 実験及び結果

図 1 に高圧実験の模式図を示す。Mo カプセル内に ZnF₂, SnF₄, NaN₃ を充填し、5.5~7.7GPa, 600~1000°Cにおいて、以下の反応式に従って複分解反応を実施した。



反応後、回収物を水で洗浄し副生成物を除去した結果、黒色粉末が回収された。回収した粉末の XRD パターンを図 2 に示す。

XRD のピークはシャープであり、ウルツ鉱型 ZnSnN₂ とほぼ完全に一致した。本結晶を用いて測定した光学ギャップから BM シフトを差し引くことで、wz-ZnSnN₂ のバンドギャップを見積もった結果、E_g ≒ 1.0eV が得られた。^[1,2] 本材料において、良質のバルク結晶を用いてバンドギャップを実験的に見積もったのは、本研究が初めてである。

次に、ZnSnN₂ 結晶の II 族サイトを Mg で置換し MgSnN₂ 結晶が合成可能であるか否かについて、①式中、ZnF₂ を MgF₂ に置き換えて実験ことで検証した。

5.5GPa 以上の圧力下において MgSnN₂ 結晶が合成されたものの、構造はウルツ鉱型構造ではなく、NaCl 型構造であった。回収した粉末は鮮やかな黄色を呈しており、拡散反射スペクトルから光学ギャップは E_g^{opt}=2.3eV が得られた。

さらに、本材料はカソードルミネッセンス測定によっても 2.1~2.2eV 領域で明瞭な発光が確認された。^[3]

3. 考察・今後の課題

上述の結果から、多元系窒化物合成において高圧下複分解反応が有効であることを明らかとしたが、得られた構造は、

ZnSnN₂ がウルツ鉱型、MgSnN₂ は岩塩型であった。理論計算からは、MgSnN₂ 結晶においてもウルツ鉱型をベースとする方が安定であることが示唆されており、得られた岩塩型構造が高圧下のみで発現するのか、常圧においても安定であるか、今後検討する。また、MgSnN₂ 結晶の(111)面と GaN(001)が完全格子整合するという、興味深い結果が得られており、今後ヘテロエピの可能性についても検討する。

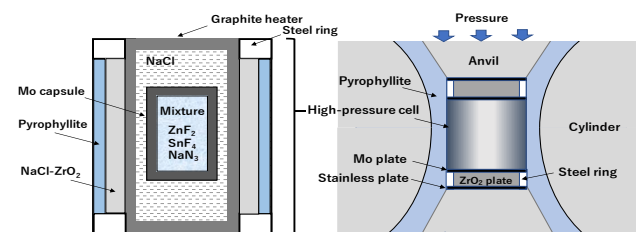


図 1. II-Sn-N₂ 系半導体合成に用いた高圧下複分解反応の実験模式図。

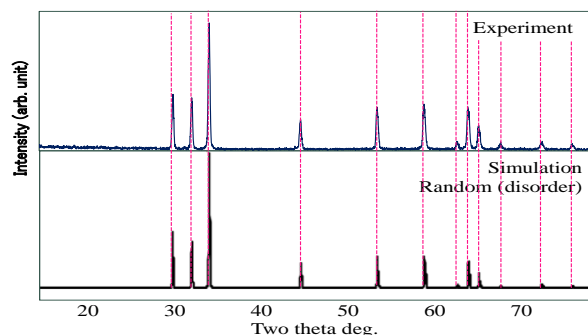


図 2. 高圧下複分解反応によって合成された ZnSnN₂ 結晶の XRD パターン(上)、及び wz-ZnSnN₂ のシミュレーションパターン(下)

【共著者(所属)】

谷口 尚 (物質・材料研究機構)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料研究拠点

【参考文献】(最大3本)

[1] F. Kawamura, N. Yamada, T. Taniguchi et.al, Crys. Res. Technol 51, 220-224 (2016)

[2] F. Kawamura, N. Yamada, T. Taniguchi et.al, Jpn. J. Appl. Phys. 58, SC1034 (2019)

[3] F. Kawamura, M. Imura, H. Murata, N. Yamada, T. Taniguchi, Eur. J. Inorg. Mater., Accept