直接窒化法と理論計算による高移動度 *n* 型および *p* 型 Cu_3N

High mobility *p*- and *n*-type Cu_3N by direct nitriding and theoretical calculation

東工大元素戦略 [1]，東工大フロ材研 [2]，物材機構 [3]　○松崎 功佑 [1]，原田 航 [2]，熊谷 悠 [1]，
越谷 翔悟 [3]，木本 浩司 [3]，上田 茂典 [3]，笹瀬 雅人 [1]，前田 祥宏 [2]，須崎 友文 [1,2]，北野 政明 [1]，
大場 史康 [1,2,3]，細野 秀雄 [1,2]

Tokyo Tech MCES [1], Tokyo Tech MSL [2], NIMS [3], °Kosuke Matsuzaki,[1] Kou Harada[2], Yu Kumagai,[1]
Shogo Koshiya[3], Koji Kimoto[3], Shigenori Ueda[3], Masato Sasase[1], Akihiro Maeda[2],
Tomofumi Susaki[1,2], Masaaki Kitano[1], Fumiyasu Oba[1,2,3] and Hideo Hosono[1,2]

E-mail: matsuzaki@mces.titech.ac.jp

【背景】安価かつ高変換効率を特徴とする CIGS、CdTe 太陽電池やペロブスカイト型太陽電池などの薄膜太陽電池材料には、希少あるいは有毒な金属が多く含まれることから、環境調和性の高い新材料の探索が急務となっている。その中で窒化銅（Cu_3N）はありふれた元素のみで構成される間接遷移型半導体であり、太陽光スペクトルに適したバンドギャップ 1.0 eV と高い光吸収係数をもつことから、薄膜太陽電池の活性層材料として注目されている。しかし Cu_3N は熱力学的に準安定な物質であり高品質結晶の作製が難しく、半導体としての特性は明らかになっていなかった。本研究では、安価・大面積に形成可能な新しい窒化物合成法の考案、理論計算を用いたキャリアドーピング設計、STEM-EELS による高分解能元素マッピング、HAXPES を用いた電子状態解析により、高移動度の *p* 型および *n* 型の Cu_3N 半導体の作り分けに成功したので報告する。[1]

【結果】窒化物合成の代表的な窒素源である N_2 や NH_3 は Cu と直接反応しないことから、NH_3 の酸化反応により得られる反応性の高い活性窒素種（NH や NH_2 など）を窒素源とした銅の直接窒化反応（Cu と NH_3/酸化性ガスの反応）を考案した。この反応法により得られた Cu_3N(100)薄膜は *n* 型半導体(N_e=10^{15}～10^{16} cm^{-3}、μ_e=180～200 cm^2/Vs)であり、第一原理計算による予測と一致した。次に *p* 型半導体を作製するために、ドーパント候補を第一原理計算により探索した結果、格子間に挿入された F がアクセプタードーパントとして有効と分かった。この理論予測に基づき Cu_3N:F を作製し、STEM-EELS により格子中心の空隙に F の存在を確認した。また HAXPES のフェルミ準位シフトおよびキャリア輸送特性から Cu_3N:F は *p* 型半導体(N_e=10^{16}～10^{17} cm^{-3}、μ_e=45～81 cm^2/Vs)であることが明らかになった。

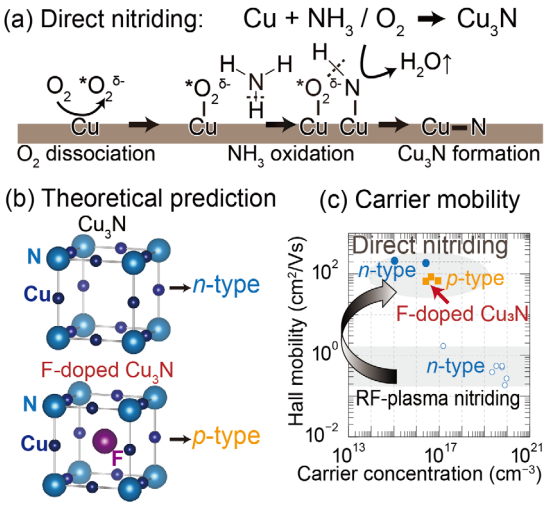

Figure (a) Reaction mechanism of direct nitriding of Cu to form Cu_3N. (b) Theoretical prediction of carrier doping and (c) resultant high carrier mobility in Cu_3N films.

[1] K.Matsuzaki *et al.*, Adv. Mater. (2018). DOI:10.1002/adma.201801968