

## RF マグネトロンスパッタリング法による $\text{Cu}_3\text{N}$ 薄膜の作製及び $\text{N}_2$ 雰囲気アニールによる p 型伝導の観測

Preparation of  $\text{Cu}_3\text{N}$  thin film by RF magnetron sputtering  
and observation of p-type conduction by  $\text{N}_2$  annealing

芝浦工大<sup>1</sup>, グリーンエレクトロニクス国際研究センター<sup>2</sup>

○中村 陽紀<sup>1</sup>, 藤中 将人<sup>1</sup>, 片桐 翔<sup>1</sup>, 石川 博康<sup>1,2</sup>

Shibaura Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Int. Res. Center for Green Electronics<sup>2</sup>

○H. Nakamura<sup>1</sup>, M. Fujinaka<sup>1</sup>, S. Katagiri<sup>1</sup>, and H. Ishikawa<sup>1,2</sup>

E-mail: ag19111@shibaura-it.ac.jp

### 1. はじめに

$\text{Cu}_3\text{N}$  はバンドギャップ $\approx 1.0$  eV の間接遷移型半導体であり、光吸収係数が  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  以上と高く、また p 型及び n 型両伝導型の作製が可能なることから、薄膜太陽電池への応用が期待されている[1]。スパッタリング法による作製は工業的に重要であるが、pn 制御についての報告[2]や熱処理による電気的特性への影響の報告は少ない。本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により作製した  $\text{Cu}_3\text{N}$  薄膜[3]に対し、窒素雰囲気アニールを施し、電気的特性の変化を調べた。

### 2. 実験方法

$\text{Cu}_3\text{N}$  薄膜は Cu 粉末をターゲットとして用いた RF マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に堆積させた(100 W, 6 Pa,  $[\text{N}_2]:[\text{Ar}]=1:1$ , 膜厚 1.5~2.0  $\mu\text{m}$ )。その後、 $\text{N}_2$  雰囲気アニールを行った(200~300°C, 30 min)。評価として、分光光度計による光学評価、XRD による結晶評価を行った。電気的评价として、熱起電力測定による pn 判定、また In 電極を形成して室温~150°Cまでの I-V 特性を測定し、抵抗値のアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた。

### 3. 結果・考察

XRD 測定の結果、as-depo. 試料は(100)配向していた。 $\text{N}_2$  アニール試料でも配向性に変化はなく、また今回のアニール温度範囲では半値幅に有意な変化は認められなかった。

光学測定の結果、 $\text{N}_2$  アニール処理試料は as-depo. 試料に対して透過率が 10~20%向上した。Fig. 1 に as-depo. 及び 250°C で  $\text{N}_2$  アニール処理した試料の熱起電力測定結果を示す。as-depo. 試料では正負の電圧がどちらも観察され極性の判定には至らなかった。 $\text{N}_2$  アニール処理後試料では、加熱側に負電圧が観察され p 型を示した。また、同様の結果がアニール温度 275°C 及び 300°C の試料においても確認された。Fig. 2 に Fig. 1 と同じ試料の抵抗値のアレニウスプロットを示す。 $\text{N}_2$  アニール処理後の試料全てで抵抗値の減少を確認した。75°C を境に高温領域と低温領域として、各領域における近似曲線の傾きから求めた活性化エネルギーについて、as-depo. 試料では低温域で 243 meV、高温域で 880 meV となった。 $\text{N}_2$  アニール処理後は低温域及び高温域でともに 200 meV 程度となった。as-depo. 試料の高温域は活性化エネルギーの値が不純物準位としては大きく、真性領域と考えている。 $\text{N}_2$  アニールではアクセプタが増加、キャリアの増加により真性領域がより高温側に移動したものと考えている。XRD 半値幅の変化がほぼなかったことから、ミクロなレベルでの構造変化が原因と示唆される。

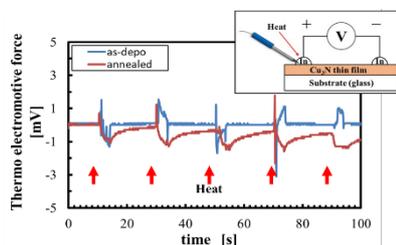


Fig. 1 Thermo electromotive force measurement result of as-depo., and  $\text{N}_2$ -annealed@250°C  $\text{Cu}_3\text{N}$  films

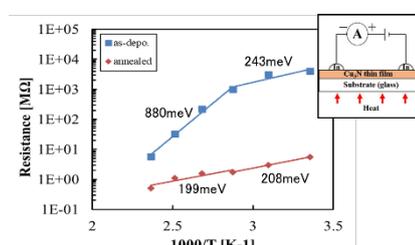


Fig. 2 Arrhenius plot of resistance of as-depo., and  $\text{N}_2$ -annealed@250°C  $\text{Cu}_3\text{N}$  films.

[1] Matsuzaki et al.: Adv. Mater. **30** (2018) 1801968.

[2] Yamada et al.: Chem. Mater. **27** (2015) 8076.

[3] 藤中 他: 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-B202-7 (2022).

[4] 高橋 他: 材料 **40** (1991) 1093.