

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-222549

(P2017-222549A)

(43) 公開日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 23/00 (2006. 01)	C O 1 G 23/00 Z	4 G O 4 7
H O 1 L 31/0256 (2006. 01)	H O 1 L 31/04 3 2 O	5 F 1 5 1
H O 1 L 31/068 (2012. 01)	H O 1 L 31/06 3 O O	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-120459 (P2016-120459)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成28年6月17日 (2016. 6. 17)		国立研究開発法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	色川 芳宏
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	宇佐見 護
			神奈川県川崎市多摩区三田三丁目1番地2
			4-301
		Fターム(参考)	4G047 CA07 CB04 CC03 CD02 CD07
			5F151 AA07 BA11 DA03 FA06 FA13
			FA15 GA04

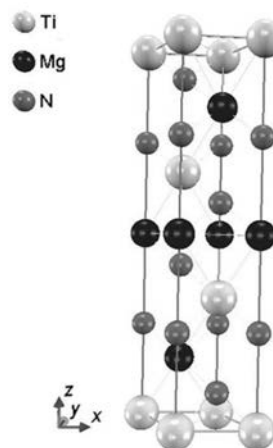
(54) 【発明の名称】 n型半導体材料、p型半導体材料および半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 TiとMgとNとからなり、 $TiMgN_2$ で表される化合物を含むn型半導体材料、p型半導体材料およびその用途を提供すること。

【解決手段】 本発明によるTiとMgとNとからなる化合物を含むn型半導体材料は、化合物が一般式 $TiMgN_2$ で表され、 $L1_1$ の結晶構造を有し、Nの一部が欠損した窒素空孔を有する。本発明によるTiとMgとNとからなる化合物を含むp型半導体材料は、化合物が一般式 $TiMgN_2$ で表され、 $L1_1$ の結晶構造を有し、Tiおよび/またはMgの一部が欠損した金属空孔を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T i と M g と N とからなる化合物を含む n 型半導体材料であって、
前記化合物は、一般式 $T i M g N_2$ で表され、
前記化合物は、 $L 1_1$ の結晶構造を有し、
前記化合物は、前記 N の一部が欠損した窒素空孔を有する、n 型半導体材料。

【請求項 2】

前記窒素空孔の濃度は、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の範囲である、請求項 1 に記載の n 型半導体材料。

【請求項 3】

前記化合物は、基板上に位置したエピタキシャル膜である、請求項 1 に記載の n 型半導体材料。

【請求項 4】

前記基板は、G a N、A l N、6 H - S i C および 4 H - S i C からなる群から選択される、請求項 3 に記載の n 型半導体材料。

【請求項 5】

T i と M g と N とからなる化合物を含む p 型半導体材料であって、
前記化合物は、一般式 $T i M g N_2$ で表され、
前記化合物は、 $L 1_1$ の結晶構造を有し、
前記化合物は、前記 T i および／または前記 M g の一部が欠損した金属空孔を有する、
p 型半導体材料。

【請求項 6】

前記金属空孔の濃度は、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の範囲である、請求項 5 に記載の p 型半導体材料。

【請求項 7】

前記化合物は、基板上に位置したエピタキシャル膜である、請求項 6 に記載の p 型半導体材料。

【請求項 8】

前記基板は、G a N、A l N、6 H - S i C および 4 H - S i C からなる群から選択される、請求項 7 に記載の p 型半導体材料。

【請求項 9】

少なくとも n 型半導体材料と p 型半導体材料とを備えた半導体素子であって、
前記 n 型半導体材料は、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の n 型半導体材料であり、かつ／または、
前記 p 型半導体材料は、請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の p 型半導体材料であり、
前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料とは p n 接合を形成している、半導体素子。

【請求項 10】

前記半導体素子は、太陽電池または受光センサーである、請求項 9 に記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、T i と M g と N との化合物を含む半導体材料、および、その用途に関する。
詳細には、本発明は、伝導型を制御した、 $T i M g N_2$ を含む n 型半導体材料、p 型半導体材料およびこれらの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン (S i) は、豊富な資源、良質な単結晶が得られることから元素半導体として利用されるが、耐熱性に劣るため、約 120°C 以上の温度での使用が難しい。また、S i に代替する半導体として種々の化合物半導体が開発され、電子デバイス、光デバイス等に

10

20

30

40

50

利用されている。例えば、化合物半導体としてGaAs化合物半導体は、太陽電池に応用されているが、原料が高価であるため、コストパフォーマンスに優れていない。このように代替する半導体材料が常に求められている。

【0003】

一方、 $L1_1$ 構造をとるTiMgN₂で表される化合物が半導体となることが報告されている（例えば、非特許文献1を参照）。しかしながら、このような化合物を実用的な半導体素子に応用するためには、化合物の伝導型を制御する必要がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】B. Alling, PHYSICAL REVIEW B 89, 085112 (2014)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上より、本発明の課題は、TiとMgとNとからなり、TiMgN₂で表される化合物を含むn型半導体材料、p型半導体材料、および、その用途を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によるTiとMgとNとからなる化合物を含むn型半導体材料は、前記化合物は、一般式TiMgN₂で表され、前記化合物は、 $L1_1$ の結晶構造を有し、前記化合物は、前記Nの一部が欠損した窒素空孔を有し、これにより上記課題を解決する。

前記窒素空孔の濃度は、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の範囲であってよい。

前記化合物は、基板上に位置したエピタキシャル膜であってよい。

前記基板は、GaN、AlN、6H-SiCおよび4H-SiCからなる群から選択されてもよい。

本発明によるTiとMgとNとからなる化合物を含むp型半導体材料は、前記化合物は、一般式TiMgN₂で表され、前記化合物は、 $L1_1$ の結晶構造を有し、前記化合物は、前記Tiおよび／または前記Mgの一部が欠損した金属空孔を有し、これにより上記課題を解決する。

前記金属空孔の濃度は、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の範囲であってよい。

前記化合物は、基板上に位置したエピタキシャル膜であってよい。

前記基板は、GaN、AlN、6H-SiCおよび4H-SiCからなる群から選択されてもよい。

本発明による少なくともn型半導体材料とp型半導体材料とを備えた半導体素子は、前記n型半導体材料は、上述のn型半導体材料であり、かつ／または、前記p型半導体材料は、上述のp型半導体材料であり、前記n型半導体材料と前記p型半導体材料とはpn接合を形成しており、これにより上記課題を解決する。

前記半導体素子は、太陽電池または受光センサーであってよい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によるn型半導体材料およびp型半導体材料は、一般式TiMgN₂で表される化合物を含む。このような化合物は、高価な元素を含まないので、半導体材料を安価に提供できる。また砒素やリンのような毒性のある元素を含まない。さらに、本発明によるn型半導体材料およびp型半導体材料における化合物は、 $L1_1$ の結晶構造を有し、各構成元素が層状に配列しているので、原子レベルでの各層の製造・制御が容易であり、現実的に作製可能である。また、本発明によるn型半導体材料およびp型半導体材料は、複雑なドーピングをすることなく、単に構成元素を欠損させ、空孔を形成するだけで、伝導型が

10

20

30

40

50

制御されるので、製造時の複雑な制御を不要とし、これらの p n 接合も容易に製造できるので、p n 接合を利用した太陽電池や受光センサー等の半導体素子に有利である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】 TiMgN_2 で表される化合物の結晶構造を示す模式図

【図2】 本発明の半導体素子として太陽電池を示す模式図

【図3】 実施例／比較例 1～3 の TiMgN_2 の結晶構造を示す図

【図4】 実施例 1 の TiMgN_2 の単純格子 (a)、第 1 ブリルアンゾーン (b) およびエネルギーバンド構造 (c) を示す図

【図5】 実施例 1 の状態密度の算出に用いた TiMgN_2 の結晶構造を示す図

10

【図6】 実施例 1 の TiMgN_2 の種々の場合の状態密度を示す図

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

(実施の形態 1)

実施の形態 1 では、本発明の n 型／p 型半導体材料およびその製造方法について説明する。

【0010】

図 1 は、 TiMgN_2 で表される化合物の結晶構造を示す模式図である。

20

【0011】

本発明の n 型／p 型半導体材料は、Ti と Mg と N とからなる化合物を含み、この化合物は、一般式 TiMgN_2 で表され、図 1 に示す結晶構造を有する。図 1 によれば Ti 原子が白で示され、Mg が黒で示され、N 原子が灰色で示され、 L1_1 の結晶構造を有する。

【0012】

本願発明者らは、このような TiMgN_2 で表される化合物において、単に構成元素を欠損させるだけで、n 型あるいは p 型の伝導型を制御できることを見出し、本発明に至った。

【0013】

30

(i) n 型半導体材料

本発明の n 型半導体材料は、上述の TiMgN_2 で表される化合物を含むが、 TiMgN_2 で表される化合物において、N の一部が欠損した窒素空孔（欠陥）を有することを特徴とする。本願発明者らは、このような窒素空孔を意図的に形成することにより、ドナーレベルを形成し、電子（キャリア）を生成させることができ、n 型半導体材料として機能し得ることを見出した。

【0014】

窒素空孔の濃度は、好ましくは、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の範囲である。窒素空孔の濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より小さい場合、十分なキャリアが生成せず、n 型半導体として機能し得ない。窒素空孔の濃度が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ を超えると、 TiMgN_2 で表される化合物の結晶構造が維持できず、良質な化合物が得られない恐れがある。

40

【0015】

(ii) p 型半導体材料 本発明の p 型半導体材料は、上述の TiMgN_2 で表される化合物を含むが、 TiMgN_2 で表される化合物において、Ti および／または Mg の一部が欠損した金属空孔（欠陥）を有することを特徴とする。本願発明者らは、このような金属空孔を意図的に形成することにより、アクセプタレベルを形成し、正孔（キャリア）を生成させることができ、p 型半導体材料として機能し得ることを見出した。

【0016】

金属空孔の濃度は、好ましくは、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下

50

の範囲である。金属空孔の濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ より小さい場合、十分なキャリアが生成せず、p型半導体として機能し得ない。金属空孔の濃度が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ を超えると、 TiMgN_2 で表される化合物の結晶構造が維持できず、良質な化合物が得られない恐れがある。

【0017】

なお、窒素空孔あるいは金属空孔の濃度は、例えば、電子顕微鏡等により測定することができる。

【0018】

本発明のn型／p型半導体材料は、基板をさらに備え、 TiMgN_2 で表される化合物が基板上に位置するエピタキシャル膜であってもよい。より好ましくは、基板は、 GaN 、 AlN 、 6H-SiC および 4H-SiC からなる群から選択される。これらの基板は、いずれも、六方晶系の結晶構造を有しており、 TiMgN_2 で表される化合物が、これら基板のc面に対してエピタキシャル成長できる。特に、 4H-SiC であれば、格子定数のミスマッチが1.9%以下であるため、エピタキシャル成長をさせやすいので有利である。このとき、 TiMgN_2 で表される化合物は、N層／Mg層／Ti層／N層を繰り返し単位として、z軸方向に成長し得る。

【0019】

本発明のn型／p型半導体材料において、 TiMgN_2 で表される化合物は、高価な元素を含まないので、安価に提供できる。

【0020】

本発明のn型／p型半導体材料において、 TiMgN_2 で表される化合物は、好ましくは、バンドギャップEgが1.0eV以上1.7eV以下の範囲を有する。これにより、理想的な太陽電池および受光センサーとなるので、有利である。

【0021】

本発明のn型／p型半導体材料において、 TiMgN_2 で表される化合物は、間接遷移半導体である。このような間接遷移半導体において、単に、窒素空孔あるいは金属空孔を生成するだけで、伝導型の制御を達成できる。

【0022】

次に、本発明のn型／p型半導体材料の例示的な製造方法について説明する。

【0023】

例示的には、パルスレーザ蒸着法(pulse laser deposition: PLD)、熱蒸着法、分子線エピタキシー法(molecular beam epitaxy: MBE)、スパッタリング法、化学気相蒸着法(chemical vapor deposition: CVD)、金属有機物化学気相蒸着法(metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)、および、原子層蒸着法(atomic layer deposition: ALD)からなる群から選択される方法が採用される。中でも、MBE、MOCVDおよびALDは、原子層レベルで制御できるため、好ましい。

【0024】

ここでは、簡単のため、本発明のn型／p型半導体材料が、基板を備えた TiMgN_2 で表される化合物からなる薄膜であり、MBEによって製造される場合を例示する。

【0025】

少なくとも、TiソースおよびMgソースそれぞれの金属供給源と、窒素ラジカルを供給できるラジカルガンと、基板加熱可能な成長室とを備えたMBEチャンバ内に基板を配置する。基板は、好ましくは、上述した GaN 、 AlN 、 6H-SiC および 4H-SiC からなる群から選択され、c面である。チャンバ内を所定の圧力(例えば、 10^{-10} Torr)に維持し、基板を加熱(例えば、 800°C)する。

【0026】

(1) TiソースからTiを供給、停止し、基板上にTi層を形成する。

(2) ラジカルガンから窒素ラジカルを供給し、停止し、Ti層上にN層を形成する。

(3) MgソースからMgを供給、停止し、N/Ti層上にMg層を形成する。

(4) ラジカルガンから窒素ラジカルを供給し、停止し、Mg/N/Ti層上にN層を形成する。

この(1)～(4)の工程を繰り返すことにより、原子層レベルで制御されたTiMgN₂で表される化合物からなる薄膜を基板上にエピタキシャル成長させることができる。

【0027】

ここで、n型半導体材料を得たい場合には、工程(2)および(4)において、供給量を制御すれば、Nを欠損させることができるので、窒素空孔を形成することができる。

【0028】

同様に、p型半導体材料を得たい場合には、工程(1)および/または(3)において、供給量を制御すれば、Tiおよび/またはMgを欠損させることができるので、金属空孔を形成することができる。

【0029】

このような原料の供給量は、例えば、ビームフラックスモニター(BFM)などにより測定することによって、制御できる。

【0030】

本発明のn型/p型半導体材料は、ドーパントを添加することなく、単に構成元素を欠損させるだけで伝導型を制御できるので、ドーパントを所定の格子サイトに導入する複雑な制御を不要とできる。また、ドーパントを用いないので、同じチャンバを用いて、本発明のn型半導体材料上にp型半導体材料を連続的に製造し、pn接合を形成する場合であっても、ドーパントによる半導体材料の汚染を生じることはなく、プロセスが簡略化され有利である。

【0031】

(実施の形態2)

次に、実施の形態1で説明した本発明のn型半導体材料および/またはp型半導体材料を用いた半導体素子について説明する。

【0032】

本発明の半導体素子は、実施の形態1で説明したn型半導体材料および/またはp型半導体材料を用い、pn接合を形成している。このような半導体素子には、代表的には、太陽電池、受光センサーがあり得る。

【0033】

図2は、本発明の半導体素子として太陽電池を示す模式図である。

【0034】

本発明の太陽電池200は、導電性を持つ透明基板210と、その上に設けられた本発明のp型半導体材料220と、p型半導体材料220上に設けられた本発明のn型半導体材料230と、n型半導体材料230上に設けられた金属電極240とを備える。p型半導体材料220とn型半導体材料230とは、pn接合を形成している。

【0035】

透明基板210は、透光性のある任意の導電基板を用いることができ、例示的には、GaN、AlN、6H-SiCおよび4H-SiC等の格子が整合する導電基板であり得る。

【0036】

p型半導体材料220およびn型半導体材料230は、実施の形態1で詳述したとおりであるため、説明を省略する。金属電極240は、Al、Cu、Ni、Ti、Pt等であり得る。

【0037】

このような太陽電池200の動作原理を説明する。pn接合の接合部付近では、p型半導体材料220のキャリアである正孔と、n型半導体材料230のキャリアである電子とが互いに拡散した空乏層を生じる。太陽電池200の透明基板210側から光が照射されると、光は、p型半導体材料220を透過し、pn接合の接合部、次いで、n型半導体材

10

20

30

40

50

料 230 にも入射する。

【0038】

このような光の照射により、価電子帯にいる電子は励起され、伝導電子となり、電流を流すキャリアとなる。同時に、電子の抜けた箇所が正孔となり、同じく電流を流すキャリアとなる。空乏層内に生成されたこれらキャリアは、正孔は p 型半導体材料 220 へ、電子は n 型半導体材料 230 へと引き寄せられる。この結果、p 型半導体材料 220 と n 型半導体材料 230 との間に起電力を発生する。このようにして、本発明の太陽電池 200 は、光エネルギーを電力に変換し得る。

【0039】

本発明の太陽電池 200 は、例示的には、透明基板 210 上に、実施の形態 1 で説明した p 型半導体材料 220 および n 型半導体材料 230 を形成し、次いで、再度電極形成技術により金属電極 240 を形成することによって製造される。

【0040】

なお、受光センサーも太陽電池 200 と同様の構造を有する。p 型半導体材料 220 と n 型半導体材料 230 との p n 接合の接合部近傍に、p 型半導体材料 220 および n 型半導体材料 230 の禁制帯幅よりも大きなエネルギーを有する光（例えば、1000 nm 以上 1200 nm 以下の波長の光）が照射されると、キャリアが生成され、光電流が流れる。したがって、本発明による受光センサーは、1000 nm 以上 1200 nm 以下の波長を有する赤外光を検出するセンサーとして機能し得る。

【0041】

図 2 を参照して、半導体素子 200 における p 型半導体材料 220 および n 型半導体材料 230 が、いずれも、実施の形態 1 で説明した本発明の p 型半導体材料および n 型半導体材料である場合を説明してきたが、本発明の半導体素子 200 はこれに限らない。例えば、半導体素子 200 の p 型半導体材料 220 が、本発明の p 型半導体材料であり、半導体素子 200 の n 型半導体材料 230 は、例えば、酸素、スカンジウム、バナジウム等の n 型ドーパントを含む TiMgN_2 であってもよいし、リンをドーブしたシリコン等の既存の n 型半導体材料であってもよい。あるいは、半導体素子 200 の n 型半導体材料 230 が、本発明の n 型半導体材料であり、半導体素子 200 の p 型半導体材料 220 は、例えば、炭素、ナトリウム、スカンジウム等の p 型ドーパント（条件によっては n 型となる場合もあり得る）を含む TiMgN_2 であってもよいし、ボロンをドーブしたシリコン等の既存の p 型半導体材料であってもよい。しかしながら、ドーパントや異なる構成元素による半導体材料の汚染の懸念がなく、プロセスが簡略化されることから、p 型半導体材料 220 および n 型半導体材料 230 とともに本発明の p 型半導体材料および n 型半導体材料が好ましい。

【0042】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例】

【0043】

【実施例 1】

実施例 1 では、 L1_1 の結晶構造を有する TiMgN_2 について、結晶の全エネルギー、ならびに、各原子を 1 個欠損させた場合の状態密度を第一原理計算により算出した。本実施例で行った第一原理計算は、一般化密度勾配近似 (GGA) 法を採用した密度汎関数理論 (DFT) に基づいて行われた。計算には、projector augmented wave (PAW) 法を用いた。これら計算は使用した PHASE/0 パッケージ（例えば、T. Yamamoto ら, Phys. Lett. A 373, 3989, 2009 を参照）に含まれる。波動関数を最大 340 eV 運動エネルギーカットオフまで平面波展開した。原子間力が 2.5×10^{-2} eV/Å となるまで、結晶構造モデルを完全に緩和した。なお、計算では、まず、TiN の格子定数 (4.24 Å) 用い、次いで、格子定数の値を、応力テンソルを用いて最適化した。結果を、図 3～図 6 および表 1～表 3 に示す

。

【0044】

[比較例2]

比較例2では、実施例1と同様に、 $L1_0$ の結晶構造を有する $TiMgN_2$ について、結晶の全エネルギーを第一原理計算により算出した。結果を図3および表1～表2に示す。

。

【0045】

[比較例3]

比較例3では、実施例1と同様に、 CH の結晶構造を有する $TiMgN_2$ について、結晶の全エネルギーを第一原理計算により算出した。結果を図3および表1～表2に示す。

10

【0046】

図3は、実施例／比較例1～3の $TiMgN_2$ の結晶構造を示す図である。

【0047】

図3(A)～(C)は、それぞれ、実施例1の $L1_1$ の結晶構造、実施例2の $L1_0$ の結晶構造および CH の結晶構造の $TiMgN_2$ の模式図を示す。図3中、 Ti 原子が白で示され、 Mg が黒で示され、 N 原子が灰色で示される。

【0048】

ブリルアンゾーン積分を、実施例1の $L1_1$ 結晶構造の12原子ブラベー格子については、 $8 \times 8 \times 4$ の k 点を用いて、比較例2の $L1_0$ 結晶構造の8原子ブラベー格子については、 $8 \times 8 \times 8$ の k 点を用いて、比較例3の CH 結晶構造の16原子ブラベー格子については、 $8 \times 8 \times 4$ の k 点を用いて行った。

20

【0049】

【表1】

実施例／比較例	構造	a(Å)	b(Å)	c(Å)
実施例1	$L1_1$	3.016	3.016	14.943
比較例2	$L1_0$	4.266	4.266	4.373
比較例3	CH	4.249	4.249	8.626

表1:実施例／比較例1～3における格子定数一覧

30

【0050】

表1は、実施例／比較例1～3の各結晶構造の $TiMgN_2$ の格子定数の一覧を示す。格子定数は、応力テンソルを用いて算出された。

【0051】

【表2】

実施例／比較例	構造	$\Delta E(eV)$
実施例1	$L1_1$	0
比較例2	$L1_0$	0.35
比較例3	CH	0.13

40

表2:実施例／比較例1～3における各単位格子あたりの計算による全エネルギーの一覧

【0052】

表2は、実施例／比較例1～3の各結晶構造の $TiMgN_2$ の単位格子あたりの計算による全エネルギーの一覧を示す。表2では、実施例1の $L1_1$ の結晶構造の $TiMgN_2$ の全エネルギーに対する、比較例2および比較例3のそれらの結果を示す。表2によれば、 $L1_1$ の結晶構造を有する $TiMgN_2$ がもっともエネルギーが低いことが分かった。

50

すなわち、一般式 TiMgN_2 で表され、 $L1_1$ の結晶構造を有する化合物が、もっとも安定であり、製造も容易であることが示された。さらに、図3 (A) に示されるように、 $L1_1$ の結晶構造を有する TiMgN_2 は、N層/Mg層/Ti層/N層を繰り返し単位とする層状構造であることから、エピタキシャル成長されることが示唆される。

【0053】

図4は、実施例1の TiMgN_2 の単純格子 (a)、第1ブリルアンゾーン (b) およびエネルギーバンド構造 (c) を示す図である。

【0054】

菱面体晶である4原子からなる単純格子 (図4 (a)) について、 $8 \times 8 \times 8$ のk点を用いてブリルアンゾーン積分を行った。GGAを用いて $L1_1$ 結晶構造の TiMgN_2 のバンドギャップを算出した。この結果、図4 (b) および (c) に示されるように、価電子帯の上端 (VBM) は、 $\Gamma = (0, 0, 0)$ に見られ、伝導帯の下端 (CBM) は、 $X = (0.5, 0, -0.5)$ に見られた。このことから、 $L1_1$ 結晶構造の TiMgN_2 は、0.27 eVのバンドギャップを有し、間接遷移半導体であることを確認した。また、ハイブリッド計算を用いて算出したバンドギャップの値から、本発明の半導体材料を受光センサーに用いた場合、1000 nm ~ 1200 nmの赤外光の受光センシングができることが分かった。

【0055】

図5は、実施例1の状態密度の算出に用いた TiMgN_2 の結晶構造を示す図である。

【0056】

実施例1では、図5に示すように、864個の原子含む $L1_1$ 結晶構造を有する TiMgN_2 を用いて、状態密度の算出を行った。状態密度の算出は、864個の原子のうち、1個のTi原子、1個のMg原子および1個のN原子をそれぞれ欠損させた場合の形成エネルギーを算出し、欠損による点欠陥 (TiまたはMgの金属空孔、あるいは、窒素空孔) の状態密度に及ぼす影響を調べた。

【0057】

図6は、実施例1の TiMgN_2 の種々の場合の状態密度を示す図である。

【0058】

図6 (a) は、上から、 TiMgN_2 が欠陥を有しない場合、N原子が1個欠損した場合、Ti原子が1個欠損した場合、および、Mg原子が1個欠損した場合の状態密度を示す図である。図6 (b) は、図6 (a) のフェルミレベル (E_F) 近傍を拡大して示す。ここで、 E_F は、価電子帯の頂上であると規定した。

【0059】

TiMgN_2 が欠陥を有しない場合の状態密度は、非特許文献1の結果に一致した。詳細には、 E_F より下約15 eVのエネルギーにおいて、窒素の2s半内殻状態が見られ、 E_F より下6.5 eVと0 eVとの間のエネルギーにおいて、結合状態が見られた。さらに、 TiMgN_2 が欠陥を有しない場合の状態密度によれば、TiNで見られる結合状態と非結合状態との重なりは、MgがTiN中のTiと置換するにしたがって減少した。このことは、 $L1_1$ の結晶構造を有する TiMgN_2 が半導体であることを示唆する。

【0060】

一方、図6 (b) によれば、 TiMgN_2 からN原子が1個欠損した場合、 E_F が約0.4 eV価電子帯側にシフトした。このことは、N原子の欠損によって、ドナーレベルが導入され、 TiMgN_2 はn型半導体材料となることを示す。

【0061】

さらに、図6 (b) によれば、 TiMgN_2 からTi原子またはMg原子が1個欠損した場合、 E_F が約0.2 eV伝導帯側にシフトした。このことは、Ti原子、Mg原子の両方またはいずれか一方の欠損によって、アクセプタレベルが導入され、 TiMgN_2 はp型半導体材料となることを示す。

【0062】

また、図6 (b) から、 $L1_1$ の結晶構造を有する TiMgN_2 においてTi、Mgお

10

20

30

40

50

よびN欠損の状態数は、それぞれ、4、2および3と算出され、これらの値は、各元素の価数に等しいことが分かった。

【0063】

ここで、図5に示す実施例1の $L1_1$ の結晶構造を有する $TiMgN_2$ 超格子構造において、N原子が1個欠損した場合の窒素空孔の濃度は、 $1 \times 10^{20} / cm^3$ であった。同様に、Ti原子が1個欠損した場合の金属空孔の濃度は、 $1 \times 10^{20} / cm^3$ であり、Mg原子が1個欠損した場合の金属空孔の濃度は、 $1 \times 10^{20} / cm^3$ であった。このことから、 $TiMgN_2$ における窒素空孔の濃度が $1 \times 10^{15} / cm^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / cm^3$ 以下の範囲であれば、n型半導体材料となり、 $TiMgN_2$ における金属空孔の濃度が $1 \times 10^{15} / cm^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / cm^3$ 以下の範囲であれば、p型半導体材料となることが示された。

10

【0064】

次に、実施例1の $L1_1$ の結晶構造を有する $TiMgN_2$ （図5に示す超格子構造）における特定の欠陥（すなわち、Ti空孔、Mg空孔およびN空孔）の形成エネルギーを算出した。平衡成長条件であると仮定し、欠陥の形成エネルギーを算出した。欠陥の形成エネルギー E^f は、次式を用いて求めた。

$$E^f = E_d - E_{host} + \sum_i n_i \mu_i$$

ここで、 E_d は、欠陥を有する超格子構造の形成エネルギーであり、 E_{host} は、欠陥を有しない超格子構造の形成エネルギーであり、 n_i は、元素供給源（Tiソース/Mgソースである金属供給源、または、窒素を供給できるガス供給管）からの原子数であり、 μ_i は、各原子の安定相における原子の化学的ポテンシャルである。なお、本実施例では、TiおよびMgの安定相は六方最密充填（hcp）構造であり、Nの安定相は N_2 分子であるとした。

20

【0065】

【表3】

空孔	$E^f(eV)$
V_{Ti}	8.93
V_{Mg}	4.44
V_N	1.99

30

表3: 実施例1による超格子構造からTi、MgおよびNがそれぞれ各1原子欠損した場合の計算による形成エネルギーの一覧

【0066】

表3は、実施例1の $L1_1$ の結晶構造を有する図5に示す $TiMgN_2$ の超格子構造における、Ti原子、Mg原子およびN原子のそれぞれ1個が欠損した場合の形成エネルギーの一覧を示す。

【0067】

表3に示されるように、N原子が1個欠損した場合の形成エネルギーは、 $1.99 eV$ であった。一方、Ti原子が1個欠損した場合の形成エネルギーは、 $8.93 eV$ であり、Mg原子のそれ（ $4.44 eV$ ）の2倍であった。

40

【0068】

以上説明してきたように、本発明の一般式 $TiMgN_2$ で表され、 $L1_1$ の結晶構造を有する化合物を含む半導体材料は、化合物にドーパントを添加することなく、化合物中のNの一部が欠損した窒素空孔を有することにより、ドナーレベルが導入され、n型半導体材料となり、化合物中のTiおよび/またはMgの一部が欠損した金属空孔を有することにより、アクセプタレベルが導入され、p型半導体材料となることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0069】

50

本発明のn型／p型半導体材料は、その構成元素からなるTi-Mg-N系材料がコーティング材としても検討されていることから熱に強く、Siに比べて耐久性に優れているため、既存の半導体材料に代替できる。また、本発明のn型／p型半導体材料は、高価な元素を使用しないため安価に提供できるだけでなく、ドーパントの固溶といった複雑な制御も不要であるため、有利である。さらには、本半導体材料は毒性を持つ元素を使用しない。このような本発明のn型／p型半導体材料は、既存の半導体材料の用途に適用されるが、とりわけ、太陽電池、受光センサー等に適用される。

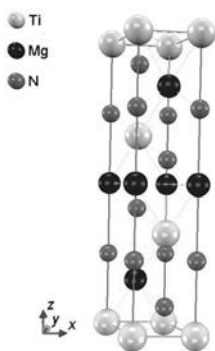
【符号の説明】

【0070】

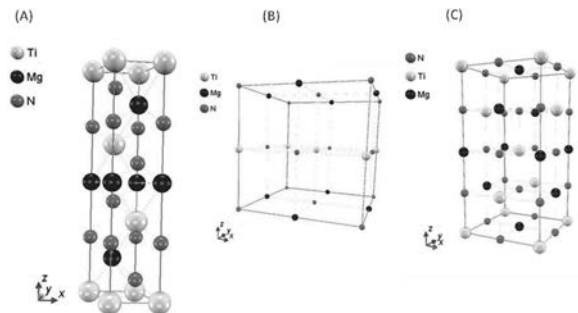
- 200 太陽電池
- 210 透明基板
- 220 p型半導体材料
- 230 n型半導体材料
- 240 金属電極

10

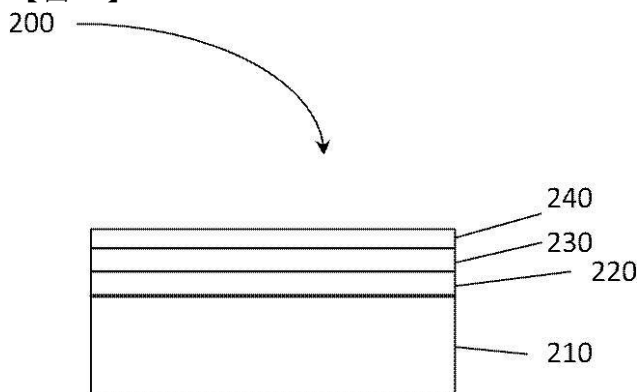
【図1】



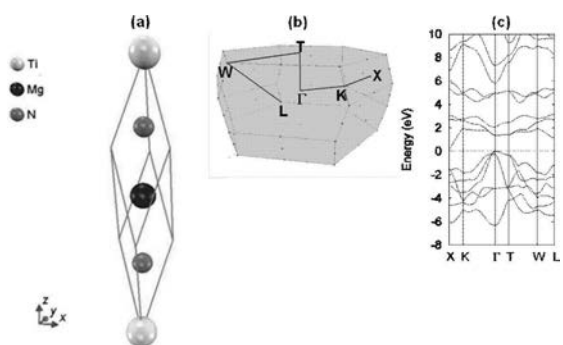
【図3】



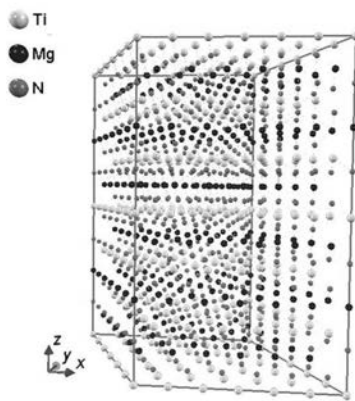
【図2】



【図4】



【図 5】



【図 6】

