

令和 6 年 4 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14752

研究課題名（和文）ペロブスカイト型硫化物を基盤とする次世代型太陽電池材料の開発

研究課題名（英文）Development of novel solar-cell materials based on perovskite-type sulfides

研究代表者

永井 隆之（Nagai, Takayuki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任助教

研究者番号：30851018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽電池材料として有望視されるペロブスカイト型硫化物BaZrS₃におけるキャリア輸送特性を調べることを目的として、各イオンサイトに最適な合成方法を採用し、化学修飾によるp型、n型半導体化を試みた。二硫化炭素CS₂を用いた酸化物前駆体の硫化によってBa²⁺サイトにLa³⁺をドーピングすることに成功し、n型半導体化を実現した。一方、硫化物原料とリン化合物原料を用いた固相反応法によって、S₂-サイトにP³⁻をドーピングすることに成功し、p型半導体化に成功した。さらに、ドーパント量を変えることでキャリア濃度を制御することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト型硫化物BaZrS₃は太陽電池材料として理想的な巨大な吸収係数と、高い化学的耐久性と環境親和性を併せ持つことから注目を集めており、本研究によって化学修飾によるp型、n型半導体化が実現し、キャリア輸送特性が明らかになったことは本物質の太陽電池応用に向けて意義をもつ。本物質は熱電材料としても有望視されており、本研究をきっかけにBaZrS₃が太陽電池材料としてだけでなく、熱電材料も含めた広くエネルギー変換材料として研究が進展することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, the carrier transport properties of perovskite-type sulfide BaZrS₃, which is a promising candidate for solar cell material, have been investigated for chemical doped samples. The La-doped sample obtained by annealing the oxide-precursor in carbon disulfide (CS₂) exhibits n-type semiconducting behavior. Conversely, the P-doped sample synthesized by the solid-state reaction method using sulfide- and phosphide-precursors exhibits the p-type semiconducting behavior. These findings represent first observations of p-type and n-type conduction in chemically doped BaZrS₃. Furthermore, we successfully control the carrier concentrations in BaZrS₃ by tuning the dopant concentrations. The present findings pave the way for the application of BaZrS₃ in solar cell devices.

研究分野：固体化学

キーワード：ペロブスカイト型構造 太陽電池 化学ドーピング 硫化物 キャリア制御

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向けた取り組みが世界規模で行われる中、太陽電池の需要が急速に拡大している。太陽電池はカーボンフリーな再生可能エネルギー源であることに加えて、ウェアラブルデバイスや IoT 機器といった、より人々に身近なところでの電源応用も期待されており、今後用途はさらに多岐にわたると予想される。このような社会の要請を受けて、Si や GaAs、CIGS 系といった既存の太陽電池材料における更なる高効率化や高寿命化に加えて、高い環境親和性を併せ持つ次世代型太陽電池材料の開発が材料科学における重要課題の一つとなっている。

現在、その候補物質として最も有望視されているのがペロブスカイト型鉛ハロゲン化物 (Lead Halide Perovskites: LHPs) であり、実用化に向けて精力的に研究が行われている。LHPs はペロブスカイト構造を持ち[図 1(a)]、その構造に由来するイオン結合性と鉛 Pb^{2+} とヨウ素 I^- の軌道が作るユニークな電子構造によって、太陽電池材料として理想的な光学特性やキャリア輸送特性を示す [A. Kumar, *Chem. Rev.* **119**, 3036 (2019)]. しかしながら、化学的耐久性が著しく低く、毒性元素である鉛を含んでいることが問題視されており実用化には至っていない。このような背景から、LHPs 系材料の性能向上だけでなく、化学的耐久性に優れた毒性元素を含まない全く新しい太陽電池材料の開発の必要性も高まっている。

本研究で着目するペロブスカイト型硫化物 $BaZrS_3$ もまた新しい太陽電池材料の候補として近年注目を集める物質である。特筆すべきは $BaZrS_3$ の巨大な吸収係数であり、LHPs のみならず GaAs や CIGS 系といった既存材料を上回る吸収係数が報告されている [Y. Nishigaki *et al.*, *Solar RRL* **4**, 1900555 (2020)]. さらに化学的耐久性が高く、毒性元素も含まないことから高い環境親和性も持ち合わせており、LHPs の代替材料としても期待される。しかしながら、計算からは優れたキャリア輸送特性を持ち得ることが提案されているものの、それが実験で実証されていると言えず、未だに化学修飾による p 型あるいは n 型半導体化も達成されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次世代太陽電池材料の候補として期待されるペロブスカイト型硫化物 $BaZrS_3$ の p 型、n 型半導体化およびキャリア濃度を制御することである。本件研究から得られる成果は本物質の光電子変換デバイスへの応用展開に向けて重要な知見になり得る。

3. 研究の方法

$BaZrS_3$ において化学修飾によるキャリア制御が未だに実現されていないのは、結晶構造が非常に堅牢で特にカチオンサイトに対する元素置換を許さないことが一因であると申請者は考えた。例えば Zr サイトへの Ti ドープの場合には、 BaS と ZrS_2 、 TiS_2 の固相反応によって合成しても、 $BaZr_{1-x}Ti_xS_3$ のように固溶せず、 $BaZrS_3$ と $BaTiS_3$ に分相する方が安定であることが計算・実験の両面から確かめられている [W. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **28**, 821 (2016)]. 実際に申請者の行った予備実験でも固相反応によるカチオンサイトへの元素置換は成功しなかった。したがって本研究ではこのような背景を踏まえて、カチオンサイトへの元素置換は硫化物原料を用いた固相反応ではなく、二硫化炭素 CS_2 中で酸化物を還元、硫化処理する非平衡プロセスを採用し、化学修飾を試みる (図 1(b)参照)。実際に申請者ら

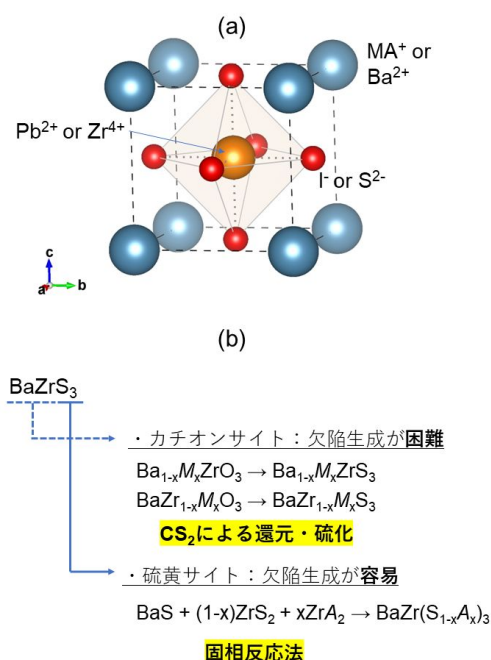


図 1. (a)ペロブスカイト型化合物 $MAPbI_3$ と $BaZrS_3$ の結晶構造。実際には室温では直方晶に歪んでいるが、ここでは簡単のために立方晶で図示 (b)実験方法の概念図

はこのプロセスを用いて、固相反応法では合成が困難であった Zr サイトへの Ti ドープに成功している[Y. Nishigaki *et al.*, *Solar RRL* **4**, 1900555 (2020).].

一方、アニオンサイトである S サイトに関しては、焼成条件によっては約 10% を超える高濃度の硫黄欠損が形成されることが報告されている[W. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **28**, 821 (2016).]. 見方を変えれば、S サイトはカチオンサイトと比較してイオンの占有・非占有や化学修飾に対してフレキシブルなのではないかと申請者は考えた。この発想を基に、実際に申請者らは固相反応法であっても BaZrS₃ の S サイトに Se を約 40% 置換することに成功しており、S サイトが元素置換を強く許容することを実証している[Y. Nishigaki *et al.*, *Solar RRL* **4**, 1900555 (2020).]. この結果から、S サイトならば固相反応法を用いた元素置換によるキャリアドープが有効だと考えた。

本研究では n 型半導体化のために、Ba²⁺ サイトに対する La³⁺ のドーピングを CS₂ 法によって試みた。まず前駆体として Ba_{1-x}La_xZrO₃ を合成し、それを CS₂ 中でアニールすることで試料を得た。一方、p 型半導体化のためには、S²⁻ サイトに対する P³⁻ ドーピングを採用し、硫化物原料とリン化合物原料を用いた固相反応法によって試料の合成を試みた。

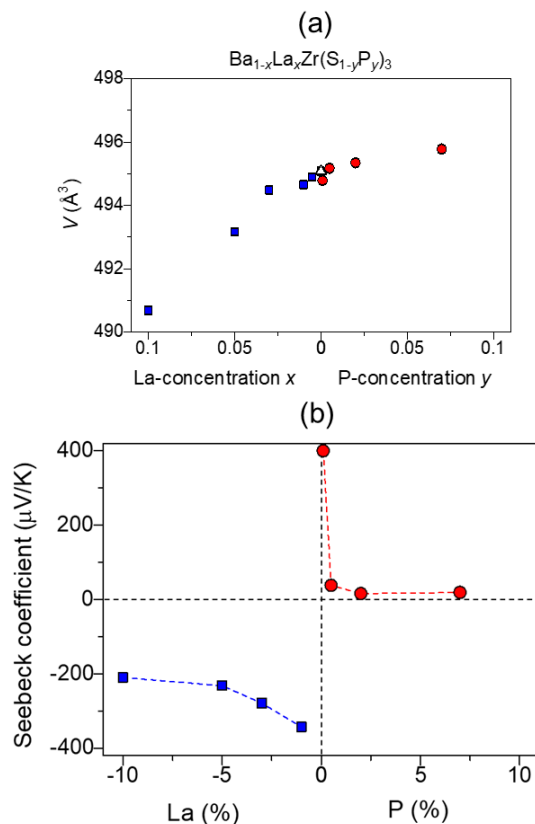


図 2 . (a)格子体積と(b)ゼーベック係数のドーパント量依存性

4 . 研究成果

図 2(a)に示しているのは格子体積のドーパント量依存性である。La ドープの結果に着目すると、La ドープ量の増大に従って、系統的に格子体積が減少している。Ba²⁺のイオン半径が 1.42 \AA (8 配位)であるのに対して La³⁺のイオン半径は 1.16 \AA (8 配位)であることから、Ba サイトに La が置換されていることを支持する結果である。一方、S サイトに対する P 置換の結果に着目すると、P ドープ量の増大に従って格子体積が系統的に増大しており、S²⁻のイオン半径が 1.70 \AA (6 配位)で P³⁻のイオン半径が 1.98 \AA (6 配位)であることから、S サイトに P が置換されていることを支持する結果が得られた。

図 2(b)に示しているのはゼーベック係数のドーパント量依存性である。La ドープの結果に着目すると、ゼーベック係数は負であり、ドーピング量増大に従って、絶対値が減少している。これはキャリアが電子である n 型伝導が実現しており、ドーピング量の増大に従って、キャリア濃度が増大していることを示している。これまで S 欠損に起因する n 型伝導は報告されていたものの、元素置換によって n 型伝導が実現したのは本結果が初である。一方で P ドープの結果に着目すると、ゼーベック係数は正であり、キャリアがホールである p 型伝導が実現している。元素置換による p 型伝導の実現も本結果が初であり、La の結果と合わせて、元素置換によるキャリアの両極性制御に成功したといえる。しかし、置換量の増大によるゼーベック係数の絶対値の減少は La の場合と比べて急峻であり、p 型伝導と n 型伝導で元素置換量に対するゼーベック係数の絶対値の振る舞いが非対称となっている。現在のところこの起源についてはわかっておらず、今後の課題である。ホール伝導度測定から見積もられた室温におけるキャリア移動度とキャリア濃度は La 置換、P 置換試料ともに 5~10 cm^2/Vs と $1\sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の間で変化することが分かった。

BaZrS₃ は太陽電池材料への応用に加えて、室温においても 1.16 W/mK という低い熱伝導率をもつことが計算によって提案されていることから[E. Osei-Agyemang and G. Balasubramanian, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1139 (2020).]、熱電材料としての応用も検討されている物質である。本研究で得られたキャリア輸送特性に関する知見は太陽電池材料としてだけでなく、熱電材料への応用に対しても有用なものになり得ると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Yoshida Suguru, Kimura Tsuyoshi	4. 巻 145
2. 論文標題 Chemical Aspect of Displacive-Type Ferroaxial Phase Transition from Perspective of Second-Order Jahn-Teller Effect: NASICON Systems as an Example	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8090 ~ 8098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c00797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakano Akitoshi, Shirakuni Hirokazu, Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Oba Fumiyasu, Yokota Hiroko, Kawaguchi Shogo, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki	4. 巻 6
2. 論文標題 Phase variation of ferroelectric Li ₂ Sr _{1-x} Cax(Nb _{1-x} Tax) ₂ O ₇ by selective reinforcement in the (Nb,Ta)-O covalent bonds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044412-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.044412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Takayuki, Kimura Tsuyoshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Chemical Switching of Ferroaxial and Nonferroaxial Structures Based on Second-Order Jahn-Teller Activity in (Na,K) ₂ Hf(BO) ₃	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4109 ~ 4115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c00624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arakawa Keito, Hayashida Takeshi, Kimura Kenta, Misawa Ryusuke, Nagai Takayuki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Iga Fumitoshi, Kimura Tsuyoshi	4. 巻 131
2. 論文標題 Detecting Magnetoelectric Effect in a Metallic Antiferromagnet via Nonreciprocal Rotation of Reflected Light	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 236702-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.131.236702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Sara, Tani Yusuke, Katayama Hirotaka, Kanematsu Daiji, Oiwake Kohei, Nishigaki Yukinori, Miyadera Tetsuhiko, Chikamatsu Masayuki, Nagai Takayuki, Aizawa Takuma, Hanzawa Kota, Hiramatsu Hidenori, Terakawa Akira, Hosono Hideo, Fujiwara Hiroyuki	4. 巻 787
2. 論文標題 Enhancing analysis efficiency: Automation of spectroscopic ellipsometry for crystalline semiconductors and transparent conductive oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 140099 ~ 140099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2023.140099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 永井隆之、望月泰英、吉田傑、木村剛
2. 発表標題 NASICON物質群を舞台とした フェロアキシャル物質の設計指針の提案
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永井隆之、木村剛
2. 発表標題 化学結合に着目した(Na,K)Hf ₂ (B ₀₃) ₂ におけるフェロアキシャル構造の制御
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takayuki Nagai, Yasuhide Mochizuki, Suguru Yoshida, Tsuyoshi Kimura
2. 発表標題 Chemical aspect of ferroaxial order: NASICON systems as a case study
3. 学会等名 The 21st TAIWAN-JAPAN-KOREA SYMPOSIUM ON STRONGLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永井隆之、木村剛、望月泰英、吉田傑
2. 発表標題 化学結合に基づくフェロアキシャル物質の探索と構造制御
3. 学会等名 第6回固体化学フォーラム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関