

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19094

研究課題名（和文）等原子価不純物による高性能正孔輸送材料の創成

研究課題名（英文）Development of High-Performance Hole Transport Materials by Isovalent Impurities

研究代表者

松崎 功佑（Matsuzaki, Kosuke）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：40571500

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：太陽電池に用いられている正孔輸送材料や光吸収層には、高い移動度を示す高性能なp型半導体が必要であり、近年、その候補としてCu(I)半導体材料が検討されている。しかし、構成元素である一価のCuイオンでは、一般的に用いられる置換型不純物による不純物ドーピングを用いることができないため、デバイス性能の最適化に必要なp型半導体層のキャリア濃度制御が困難であった。本課題では、実験・理論両面の検討から複数のCu(I)半導体材料において、銅と等原子価のアルカリ金属が正孔濃度を向上させる有効な不純物ドーパントであることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したp型ドーピング法は、半導体素子に広く使われている基盤技術であり、太陽電池の性能向上につながると考えられる。また、アルカリ不純物による銅一価半導体の正孔ドーピングのメカニズムが明らかになり、未解明となっているCIS系太陽電池の性能向上に不可欠なアルカリ不純物の役割解明につながることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Hole transport and photo absorption layers used in solar cells require high-performance p-type semiconductors that exhibit high mobility, and Cu(I) semiconductor have recently been considered as candidates. However, the carrier concentration in the p-type semiconductor, which is necessary for optimizing device performance, is difficult to control because the commonly used impurity doping with substitutional impurities cannot be used for monovalent Cu ions, which are a constituent element of the Cu(I) semiconductor. In this study, both experimental and theoretical investigations have shown that isovalent alkali metals are effective impurity dopants to improve hole concentration in several Cu(I) semiconductors.

研究分野：無機電子材料

キーワード：太陽電池 ドーピング 複合欠陥

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト太陽電池は従来の太陽電池と比較し、簡便かつ低温工程でフレキシブル基板に形成できることから、大幅なコストカットと軽量性・柔軟性の確保を特徴とし、その性能はラポレベルでは結晶 Si に匹敵する高変換効率を示す。その構造は、発電層の Pb ペロブスカイト材料の両側に、励起された電子を収集する電子輸送層と透明電極、および正孔を収集する正孔輸送層と金属電極で挟んだ構造である。現状の問題点は耐久性の克服と大面積化技術開発である。低耐久性の要因である無機有機ペロブスカイト発電層と有機正孔輸送層の代替材料開発が喫緊の課題である。多様な Pb ペロブスカイト材料群から発電層の改良が進む一方で、有機正孔輸送材料の改良は進んでいない。

2. 研究の目的

正孔輸送材料の高性能化にはキャリアドーピングによる高移動度化（電子正孔再結合の抑制）が必須であり、有機半導体の反応性に富む p 型ドーパント(酸化剤)は、容易に拡散、発電層の分解、性能劣化を引き起こす。一方で酸化物などの無機 p 型半導体は、少量の p 型ドーパントで高性能化と耐久性向上の両立が実証されているが、高い熱処理温度（400-600°C 以上）を必要とする。よって低温・安価で製造できる高耐久性の無機正孔輸送層の開発が最優先課題に位置付けられている。したがって溶液法などで合成可能かつ有機半導体より高い移動度をもつ無機正孔輸送材料のキャリアドーピング法開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高い移動度が期待できる p 型ワイドギャップ半導体であるヨウ化銅 (CuI) に着目した。その特徴は、安価・非毒性構成元素・化学的安定性、低温合成と有機溶媒可溶性、アモルファス化による均質性、発電層とのバンドラインナップの整合性、優れた正孔輸送能力である。CuI はキャリア濃度が高く「ドーピングが不要な無機正孔輸送材料」の有力候補として検討されてきたが、ペロブスカイト太陽電池の変換効率は、多くの有機・無機正孔輸送材料を用いた場合と比較し低い。変換効率向上のためには正孔のドーピングが重要であり、従来の方法では構成原子よりも原子価が低いイオンが不純物として用いられてきた。しかし、一価の銅イオンより低い価数（ゼロ価）のイオンが存在しないため、銅化合物への正孔ドーピング手法が確立されていなかった。CuI への正孔ドーピングの検討に先立ち、構成元素が少なく結晶構造が単純な亜酸化銅 (Cu₂O) に着目し、母体の銅イオンと等原子価のナトリウム不純物が正孔濃度を増加 (図 1a) させるメカニズムの解明に取り組んだ。

4. 研究成果

p 型 Cu₂O では、銅イオンが抜けることで生じる銅空孔が正孔を供給するアクセプターの準位を形成し p 型伝導することが知られている。本研究では、第一原理計算によりナトリウム不純物が、格子の隙間（格子間サイト）に位置し、格子間のナトリウムイオンと 2 つの銅空孔からなる複合欠陥 (Na_i-2V_{Cu}; 図 1b) を形成することを明らかにした。ドナー型欠陥（格子間ナトリウム）と 2 つのアクセプター型欠陥（銅空孔）で構成される複合欠陥がアクセプターとなることが分かった。またこの複合欠陥は銅空孔よりアクセプター準位が浅く形成されるため、正孔ドーパントとしてさらに有効に機能することが確認された。複合欠陥の構造より、ナトリウム一価イオンと銅一価イオンとの静電反発が原動力となり、隣接の 2 つの銅イオンが本来の格子位置から抜けて空孔が生成されることが推察される。また、ナトリウムは銅よりイオン半径が大きく、より多くの隣接カチオンと結合した方が安定になるため、複数の銅空孔の欠陥構造は安定に保たれると考えられた。

本結果をもとに、Cu₂O と同様に銅空孔が p 型伝導の起源となる CuI においても、不純物カチオンと銅イオンの静電反発により、1 つの不純物に対して複数の銅イオンが抜け、空孔を作り (図 1c) 正孔濃度の向上につながると考えられる。また、Cu₂O を用いた検討結果から添加するアルカリイオンのサイズが、正孔生成・安定化において重要と考えられるため、適切な不純物イオンの選定を行った。不純物が格子間の隙間の大きさに対して十分小さい場合、カチオンは格子間に入りドナーとして振る舞う。一方、十分大きい場合は不純物が格子に入らない。したがって、アクセプター型複合欠陥の形成には、結晶構造に応じた適度に大きな不純物を選択する必要がある。

大きな空隙を持つ CuI の正孔ドーピングの不純物として、アルカリ金属の中からカリウム、ルビジウム、セシウムを検討したところ、セシウム不純物では、CuI 単結晶の正孔濃度 (10^{14} – 10^{16} cm^{-3} から 10^{17} – 10^{19} cm^{-3} ; 図 2a) の制御に成功した。また溶液を原料として使う塗布法においても、正孔濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上で、p 型有機半導体よりも大きな移動度 (1 – 4 cm^2/Vs) を有する薄膜が得られた (図 2a)。第一原理計算よりセシウム不純物の欠陥構造、 $\text{Cs}_i-3\text{V}_{\text{Cu}}-\text{V}_i$ または $\text{Cs}_i-4\text{V}_{\text{Cu}}-\text{V}_i$ の複合欠陥が安定となり、いずれも浅いアクセプター準位を形成することが明らかになった (図 2b)。このような CuI 中のセシウム不純物は、 Cu_2O 中のナトリウム不純物と同様、同じ原子価の陽イオン同士の静電反発により、1 つの不純物に対して複数の銅イオンの空孔から構成されるアクセプター型の複合欠陥が正孔ドープとして機能することが分かった。

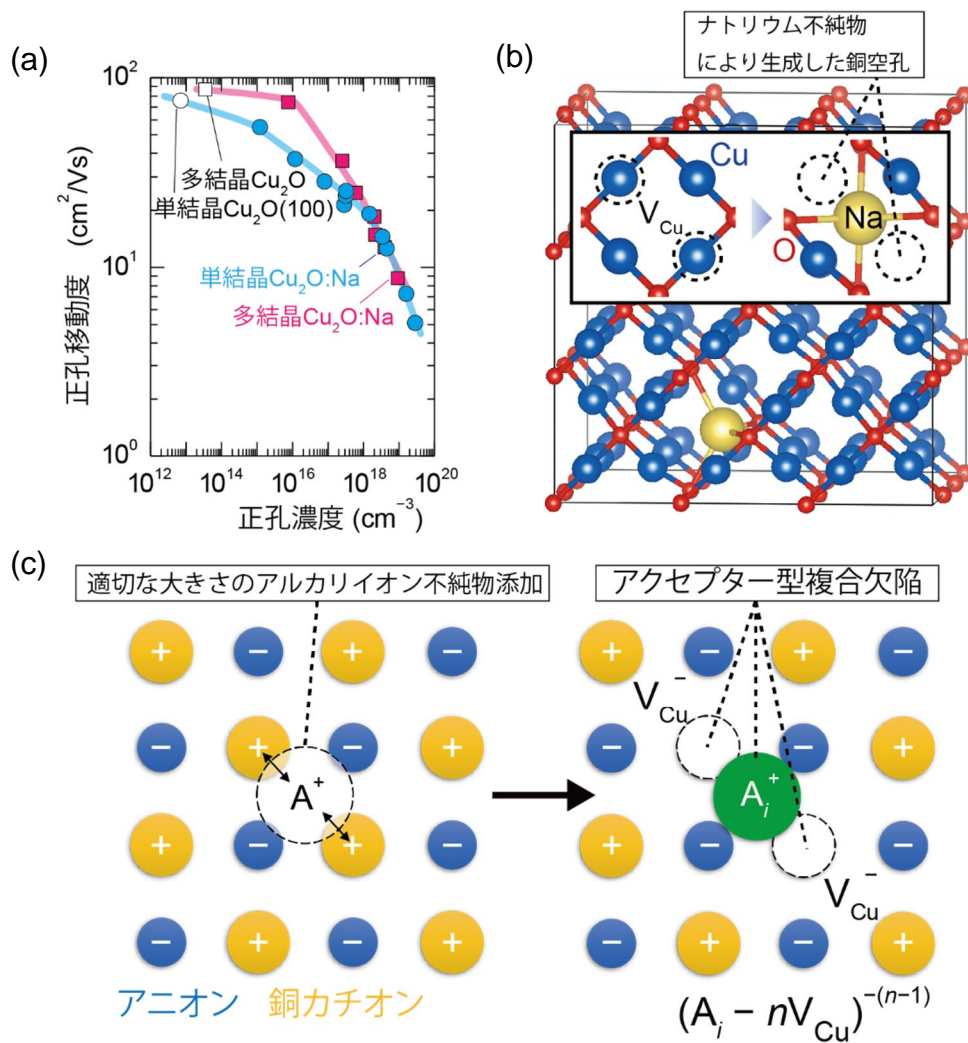


図 1. 等原子価 Na 不純物による Cu_2O の正孔ドーピングとそのドーピングモデル。(a) $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ バルク多結晶と単結晶の正孔濃度と正孔移動度。(b) 第一原理計算により得られたアクセプター型複合欠陥 ($\text{Na}_i-2\text{V}_{\text{Cu}}$) の構造。(c) 等原子価不純物 A^+ イオンと Cu^+ イオンとの静電反発により生成させる複合欠陥のモデル。適切な不純物のイオンサイズを用いると、格子間 A^+ と隣接する Cu^+ が抜けて銅空孔 (V_{Cu}) となる。

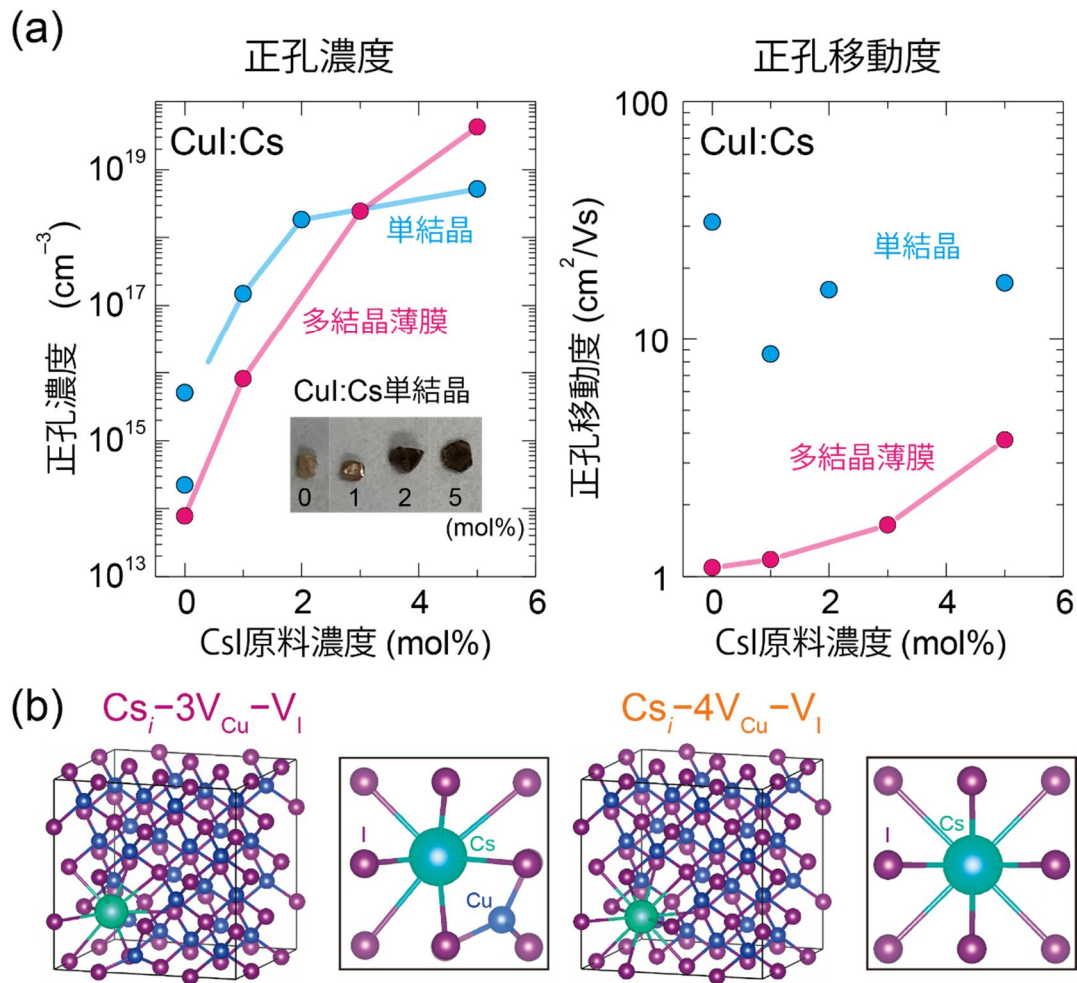


図2. 等原子価 Cs 不純物を用いた CuI への正孔ドーピング。(a) CuI:Cs バルク単結晶と溶液法で作製した多結晶薄膜の正孔濃度と正孔移動度。(b) 第一原理計算により得られた $Cs_i-3V_{Cu}-V_I$ シングルアクセプターと $Cs_i-4V_{Cu}-V_I$ ダブルアクセプターの複合欠陥構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Matsuzaki Kosuke, Tsunoda Naoki, Kumagai Yu, Tang Yalun, Nomura Kenji, Oba Fumiyasu, Hosono Hideo | 4. 巻 144 |
| 2. 論文標題 Hole-Doping to a Cu(I)-Based Semiconductor with an Isovalent Cation: Utilizing a Complex Defect as a Shallow Acceptor | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 16572 ~ 16578 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c06283 | 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 該当する |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 松崎功佑, 片瀬貴義, 熊谷悠, 角田直樹, 原田航, 大場史康, 細野秀雄 |
| 2. 発表標題 Pd0価ドーピングによる窒化銅半導体のバンド構造制御と熱電特性 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松崎功佑, 熊谷悠, 大場史康, 細野秀雄 |
| 2. 発表標題 複合欠陥を用いたCu(I)半導体材料への p型ドーピング法の開発 |
| 3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演） |
| 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 |
|---------|---------|
|---------|---------|