酸化チタンとヨウ化銅の透明半導体膜の開発

冨田 恒之　東海大学理学部化学科　准教授
金子 哲也　東海大学工学部電気電子工学科　講師

- ブルカイト型など様々な結晶多形の二酸化チタンを作り分け
- 高い光透過性を有するp型半導体であるヨウ化銅薄膜を形成
- ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層/正孔輸送層に応用

キーワード　酸化チタン、ヨウ化銅、n型半導体、p型半導体、透明、ペロブスカイト型太陽電池

研究のねらい

二酸化チタンは合成が容易なアナターゼ型とルチル型の2種類のみが応用されていますが、我々のグループでは、独自のチタン原料を用いることでこれらの2つに加えてブルカイト型、ブロンズ型の4種類の結晶構造の二酸化チタンナノ粒子を単相で作る技術を確立しています。これらのナノ粒子を用いて、透明n型半導体膜を作製し、応用の一つとして太陽電池の電子輸送層特性を調査しています。また、安定性が高く可視光から長波長域での吸収が少ない透明p型半導体膜として、ヨウ化銅薄膜の作成に取り組み、太陽電池の正孔輸送層への応用を念頭に最適化を進めています。

研究の内容

独自のチタン原料であるペルオキソグリコール酸チタン錯体（図1-1に分子構造）を原料に用い、4種類の結晶構造の二酸化チタン（図1-2）を水熱法で合成しています。4種類すべて単相かつナノ粒子（粒径数～数十nm）で合成でき、スピンコートやスプレーコートなどで容易に薄膜作製ができ、結晶となっている粒子を塗布するため結晶化のための高温処理（一般に400℃以上）が不要で低温成膜（150～200℃）が可能です。これらを電子輸送層に適用したペロブスカイト型太陽電池（図1-3に写真）は、16.8%の高いエネルギー変換効率を示しました。

また、太陽電池の正孔輸送層への応用を目指すヨウ化銅薄膜を、スパッタリングで成膜した窒化銅薄膜をヨウ素溶液に浸漬する手法で形成しています。液浸であることから、プロセスが簡便で、面内均一性の高い薄膜が得られます。

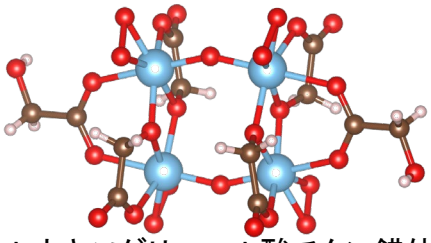

図1-1　ペルオキソグリコール酸チタン錯体の構造

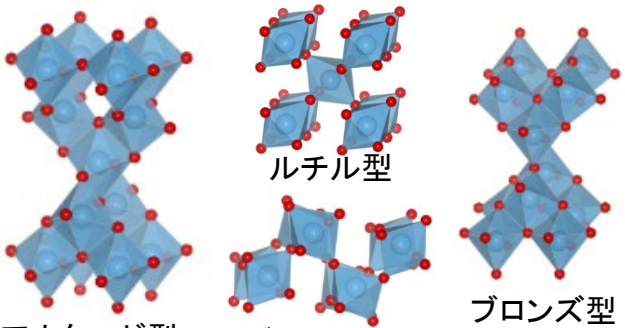

図1-2　作り分け可能な4種類の二酸化チタン

連携可能な技術・希望する連携内容

・太陽電池電極に限らず、4種類の結晶多形の二酸化チタンを応用したい企業を探しています。（Md. Shahiduzzaman, K. Tomita et al., *Nano Letters*, 19, p593 (2019)、K. Tomita et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**, 2438 (2006)など）

• 可視光から赤外光域まで透明性が高いp型半導体である、ヨウ化銅薄膜の各種応用を検討して頂ける企業を探しています。（安藤　宏汰、金子哲也ら、第65回応用物理学会　春季学術講演会、17p-P1-10 (2018)など）

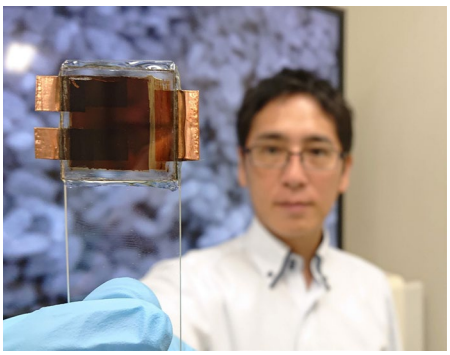

図1-3　ブルカイト型二酸化チタンを
電子輸送層に使ったペロブスカイト型太陽電池

4種類の二酸化チタン結晶多形の作り分けとペロブスカイト太陽電池の作製

グリコール酸などを用いてチタン錯体水溶液を調製し、pH調整（図2-1）や添加剤を加えて耐圧密閉容器中で200℃前後で水熱処理することで、アナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型、ブロンズ型の4種類の二酸化チタン結晶多形を作り分けた。一般に合成が難しいとされるブルカイト型二酸化チタンは、図2-2のようなメカニズムでその結晶構造が構築されると考えられる。得られたブルカイト型二酸化チタンは図2-3のように数十nmのナノ粒子で得られており、その分散液をスピンコートすることで比較的低温での成膜が可能である。

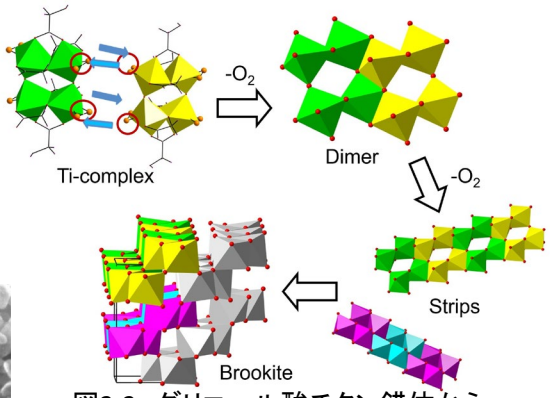

図2-2　グリコール酸チタン錯体からブルカイトが形成するメカニズム

図2-1　種々のpHのグリコール酸チタン錯体水溶液　左からpH1、3、6、9、11

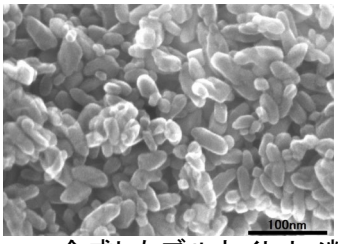

図2-3　合成したブルカイトナノ粒子

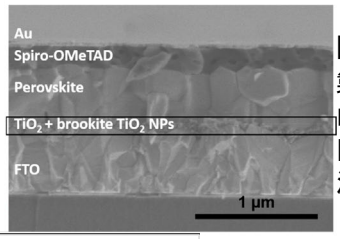

図2-4　作製したペロブスカイト太陽電池の断面

透明電極付きガラス基板にこれらの二酸化チタンナノ粒子を製膜し、これを電子輸送層に用いてペロブスカイト型太陽電池を作製した（図2-4に断面SEM画像）。種々の条件でエネルギー変換効率を比較したところ、透明電極上にアナターゼ型を製膜し、その上にブルカイト型を製膜することで16.82%という高いエネルギー変換効率が達成できた（図2-5に発電試験のグラフ）。これは伝導帯準位がブルカイト型がアナターゼ型に比べてわずかに高く、電子の授受がスムーズに行われたためと考えられる。また既に結晶化しているナノ粒子を用いた塗布であることから、結晶化のための高温処理が不要であり、図2-6のように樹脂基板（ITO付きポリエチレンナフタレート）への成膜も可能で、軽くフレキシブルな太陽電池が作製できる。

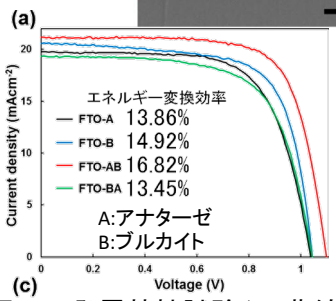

図2-5　発電特性試験（*I-V*曲線）

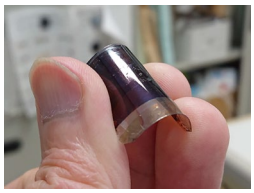

図2-6　作製したPEN基板のフレキシブル太陽電池

ヨウ素溶液への浸漬処理によるヨウ化銅薄膜の形成

ヨウ化銅(CuI)は、ワイドバンドギャップで透明なp型半導体であり、希少元素を含まず、高い正孔移動度を持つなどの稀有な特徴を有している事が知られている。このため、太陽電池におけるp型層、正孔輸送層への応用が期待されている。我々はこのCuI に着目し、マグネトロンスパッタ法で作成した窒化銅(Cu_3N)薄膜を基とし、ヨウ素溶液への浸漬処理によってCuI 薄膜を形成する簡便な手法を用いて、CuIの太陽電池デバイス応用に向けた幅広い検討を行っている。

図3-1に、ガラス基板上形成したCu_3N薄膜と、ヨウ素溶液に室温で1時間浸漬させて形成したCuI薄膜の外観を示す。茶褐色で不透明なCu_3Nから、高い透明性を有するCuIが均一に形成されている事が分かる。また、図3-2にガラス基板上に約400 nmの膜厚でCuI薄膜を形成した試料の透過スペクトルを示す。拡散透過から、波長約400 nm以上の広い波長領域で、70%以上の高い透過性を持つことが分かる。

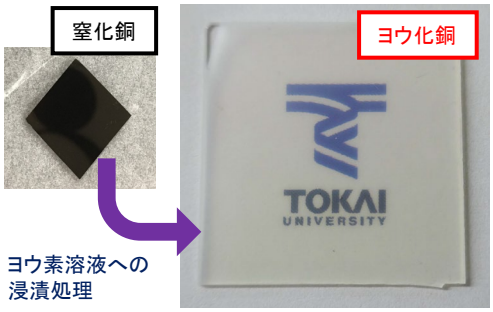

図3-1　窒化銅薄膜とヨウ素溶液への浸漬処理により形成したヨウ化銅薄膜の外観

正透過では可視光領域で透過率が落ちていることから、膜表面に凹凸があるものと見られる。図3-1でヨウ化銅が若干白濁して見えるのは、この凹凸での光散乱に起因すると推測される。光散乱の発生は、太陽電池応用には利点となり得る。

デバイス応用の初期検討として、n型結晶シリコン基板上にCuI薄膜を形成したダイオード構造を作成した。その電流－電圧特性を図3-3に示す。整流性を持つことから、CuIがp型層として機能していると見られる。引き続き、太陽電池応用に向けてCuI薄膜の形成条件最適化などを進めている。

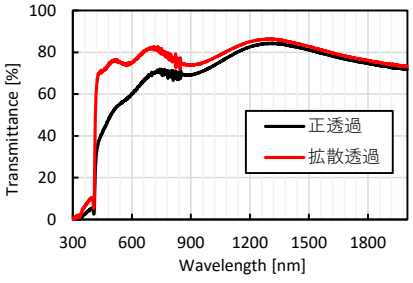

図3-2　ガラス基板上に形成したヨウ化銅薄膜の透過スペクトル

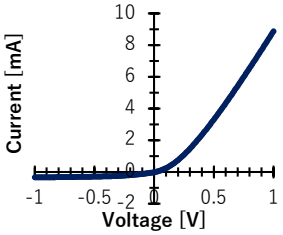

図3-3　ヨウ化銅／n型結晶シリコンダイオードの電流－電圧特性