

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

P-type carrier doping to Cu(I) based semiconductors using complex defects with shallow acceptor

産総研¹, 東北大², 東工大³ ○松崎功佑¹, 熊谷悠², 大場史康³, 細野秀雄³

AIST¹, Tohoku Univ.², Tokyo Tech.³ ○K. Matsuzaki¹, Y. Kumagai², F. Oba³, H. Hosono³

E-mail: k-matsuzaki@aist.go.jp

高い変換効率が得られる CdTe 薄膜太陽電池や Pb ペロブスカイト太陽電池は有毒金属が含まれ、より低環境負荷の材料開発が求められている。CIGS に代表される Cu(I)半導体の多くは、Cu 欠損による p 型伝導と良好な正孔輸送特性を示すため、重金属を含まない太陽電池の光吸収層や正孔輸送層として有望である。しかし Cu(I)化合物では構成カチオンより低原子価の不純物を置換できないため、デバイス性能向上に不可欠な p 型ドーピングが課題となる。

CIGS 太陽電池ではナトリウムなどのアルカリ金属不純物を添加することで、正孔濃度が増加し光電変換効率が大幅に向上するアルカリ金属効果が知られている。従来技術では、構成元素を原子価の異なる不純物元素で置換することで p 型ドーピングとなり、高濃度の不純物置換は結晶性劣化を引き起し少数キャリア寿命が短くなる。これに対して本効果では、等原子価のアルカリ金属不純物導入により p 型ドーピングされ、その導入量の増加により少数キャリア寿命が顕著に長くなる。この様なアルカリ金属不純物による特異な p 型ドーピングは CIGS のみならず、近年では Cu₂O 太陽電池にも適応され、性能向上への寄与が報告されている。^[1]

等原子価のアルカリ金属不純物によるキャリアドーピングについて、Cu₂O においては単結晶・多結晶の形態に関わらず Na 不純物の導入により正孔濃度が増加する。^[2] これはアルカリ金属不純物が Cu サイトを置換せずに格子間に入り、隣接する Cu カチオンと静電反発によってアクセプター型 Cu 空孔が複数生成されるためである。すなわち 1 つの不純物に対して複数の Cu 空孔から構成されるアクセプター型の複合欠陥 (Na_i-2V_{Cu}) が p 型ドーパントとして機能する。この様な複合欠陥による p 型ドーピングは他の Cu(I)半導体にも適応でき、格子間に入るアルカリ金属不純物のイオン半径を最適化することで正孔濃度の制御が可能となる。

本講演では Cu(I)半導体の p 型ドーピングについて、等原子価のアルカリ金属不純物による複合欠陥形成法や格子間不純物による化学ドーピング法^[3]について紹介する。

【参考文献】 [1] T. Minami *et al*, Appl. Phys. Express 9 052301 (2016). [2] K. Matsuzaki *et al*, J. Am. Chem. Soc. 144, 36, 16572 (2022). [3] K. Matsuzaki *et al*, Adv. Mater., 30, 1801968 (2018).