

2021年12月28日

タングステン添加酸化スズはなぜ赤外線に対して透明なのか？ ～次世代太陽電池向け高移動度透明電極の新たな設計指針～

1. 発表者

廣瀬 靖 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 准教授)
福本 通孝 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士課程3年生 (研究当時))
長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授)
林 好一 (名古屋工業大学大学院工学研究科物理工学専攻 教授)
木村 耕治 (名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻物理工学系プログラム 助教)
関場 大一郎 (筑波大学数理物質系 講師)

2. 発表のポイント:

- ◆ ドナー不純物 (注1) として微量のタングステン (注2) を添加した酸化スズ透明電極 (注3) が可視～近赤外光に対して優れた透明導電性を示すメカニズムを解明しました。
- ◆ 従来は単なる負電荷として扱われていた結晶中の酸素の電子軌道がタングステンと混成 (注4) することで、高移動度に必要な電荷状態が安定化されることを初めて明らかにしました。
- ◆ 赤外光でも発電可能な次世代太陽電池用の新たな透明電極の開発につながると期待されます。

3. 発表概要:

近年、可視光だけでなく、赤外光でも発電可能な次世代太陽電池が注目されています。太陽電池で発電した電力を取り出すには透明電極が用いられますが、通常の透明電極は赤外線を反射するため、高い電子移動度 (注5) をもつ材料が必要になります。微量のタングステンを添加した酸化スズ薄膜はそのような材料の一つですが、高移動度の起源は不明でした。

今回、東京大学大学院理学系研究科の長谷川哲也教授、廣瀬靖准教授、福本通孝大学院生 (当時) らの研究グループは、ノルウェー科学技術大学、名古屋工業大学、筑波大学、ロンドン大学と共同で、タングステン添加酸化スズ薄膜の構造・電気伝導性・電子状態を詳細に調べ、タングステンが5価の陽イオンとして酸化スズ結晶中のスズ原子を置換することで高い電子移動度を発現することを明らかにしました。さらに、第一原理計算 (注6) を用いて、タングステンのd軌道と酸素のp軌道の混成によって5価の状態が安定することを示しました。

従来の透明電極の研究では、結晶中の酸素は単なる負電荷として扱われてきましたが、今回の研究成果に基づいてドナー不純物との軌道の混成も考慮することで、次世代太陽電池用の新たな透明電極の開発が期待されます。

4. 発表内容:

近年、可視光だけでなく赤外光でも発電可能な高効率太陽電池の開発が盛んに進められています。太陽電池で発電した電力を外部の回路に取り出すには、入射光に対して透明で高い電気伝導性を示す透明電極が用いられます。ドナー不純物としてスズ (Sn) を添加した酸化インジウム (In_2O_3) や、フッ素を添加した酸化スズ (SnO_2) が実用的な透明電極として広く用いられていますが、これらの材料は伝導電子の移動度が低く、高い電気伝導性を得るために高濃度の電子をドーピングしています。しかし、高濃度の伝導電子は赤外線を反射する性質があることか

ら、赤外光の利用効率が低いという問題があります。そのため、低い電子濃度でも高い電気伝導性が得られる高移動度の透明電極材料が求められています。

最近、 In_2O_3 や SnO_2 といった伝導帯が金属の s 軌道からなる酸化物半導体にドナー不純物として遷移金属を添加すると、高移動度の透明電極となることが報告されています。これはドナー不純物の d 軌道が酸化物半導体の伝導帯と混成せず、電子状態を乱さないためと考えられています。これらの物質では、ドナー不純物の d 軌道のエネルギーが分裂することで安定な電荷状態が変化しますが、移動度を低下させる要因であるイオン化不純物散乱（注 7）が最小となる母結晶の金属イオン (In^{3+} や Sn^{4+}) よりも +1 だけ価数の大きな状態を安定化することが重要となります。しかし、そのような電荷状態を安定化する機構や方法は完全には確立されていませんでした。

今回、研究グループはパルスレーザー堆積法（注 8）を用いて、ルチル型結晶構造を持つ SnO_2 にドナー不純物としてタングステン(W)を添加した単結晶薄膜を酸化アルミニウム基板上に合成し、電気伝導特性を調べました。W の添加量を最適化することで $13\Omega\text{sq}^{-1}$ のシート抵抗と波長 $2\mu\text{m}$ の赤外光に対して約 80% の光透過率をもつ赤外透明電極の合成に成功しました（図 1）。そこで、添加した W の位置や電荷状態を詳細に調べた結果、W が SnO_2 中の Sn^{4+} よりも +1 だけ価数の大きな +5 価 (W^{5+}) として Sn を置換し、イオン化不純物散乱が抑制されていることが確認できました（図 2）。

さらに、6 族の元素である W が SnO_2 結晶中で +5 価の状態で安定に存在する機構について、第一原理計算を用いて調べたところ、W の 5d 軌道が①バンドギャップ内の深い準位と②伝導帯下端よりも高エネルギーの準位に分裂し、①の準位が電子を 1 つトラップした高スピン状態となり、②の準位が電子を 1 つ伝導帯に放出することで +5 価の状態が安定化することがわかりました（図 3a）。また、この W の 5d 軌道の分裂は、周囲の酸化物イオン (O^{2-}) の負電荷による効果（結晶場分裂）では説明することができず、 O^{2-} の p 軌道との混成によって引き起こされている（配位子場分裂）ことを明らかにしました（図 3b）。

遷移金属酸化物において、配位子場分裂が遷移金属イオンの d 軌道の分裂に大きな影響を与えることはよく知られていました。一方、これまでの透明電極の研究では、添加した遷移金属化合物に対して結晶場分裂の効果しか考慮していませんでした。今回の研究成果にもとづき、配位子場分裂の効果まで考慮することで、酸化物半導体中の遷移金属の電荷状態のより正確な予測や新たなドナー不純物の探索が可能になります。このような知見は、より高性能な赤外透明電極の開発を通じて、近赤外光を利用する次世代太陽電池の変換効率向上に寄与すると期待されます。

本研究は、名古屋工業大学の林好一教授、木村耕治助教、筑波大学の関場大一郎講師、Norwegian University of Science and Technology の Benjamin Williamson 博士、University College London の David Scanlon 教授と共同で行ったものです。本研究の一部は、科学研究費補助金 学術変革領域 (A) 「超秩序構造科学」（領域代表：林好一）、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (JPMXP09A20UT0246、JPMX09A20NM0084) の支援を受けて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Advanced Functional Materials*

論文タイトル：Ligand Field-induced Exotic Dopant for Infrared Transparent Electrode: W in Rutile SnO₂

著者：Michitaka Fukumoto, Yasushi Hirose*, Benjamin A. D. Williamson, Shoichiro Nakao, Koji Kimura, Koichi Hayashi, Yuki Sugisawa, Daiichiro Sekiba, David O. Scanlon, and Tetsuya Hasegawa

DOI 番号：10.1002/adfm.202110832

アブストラクト URL：<https://doi.org/10.1002/adfm.202110832>

6. 注意事項：

日本時間 12 月 28 日（火）午前 0 時（英国時間：12 月 27 日（月）午後 3 時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

（研究に関すること）

東京大学大学院理学系研究科 化学専攻
准教授 廣瀬 靖（ひろせ やすし）

TEL：03-5841-7595 E-mail：hirose@chem.s.u-tokyo.ac.jp

（報道に関すること）

東京大学大学院理学系研究科・理学部 広報室
主事員 吉岡 奈々子、教授・広報室長 飯野 雄一

TEL：03-5841-8856 E-mail：kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

名古屋工業大学 企画広報課

TEL：052-735-5647 E-mail：pr@adm.nitech.ac.jp

筑波大学 広報室

TEL：029-853-2040 E-mail：kohositu@un.tsukuba.ac.jp

8. 用語解説：

（注 1）ドナー不純物

伝導電子の濃度を増加させる目的で半導体に添加する不純物。

（注 2）タングステン

原子番号 74 の元素。イオン半径がスズと近いこと、酸化スズ結晶中でスズを置換することができる。タングステンを添加した酸化スズはガスセンサーとしても広く応用されている。

（注 3）透明電極

高い可視光透明性と電気伝導性を併せ持つ材料である透明導電体を用いた電極。透明導電体としては縮退領域までドーピングした広ギャップ酸化物半導体をもっとも広く用いられている。典型的な材料はスズ添加酸化インジウム（ITO）やフッ素添加酸化スズ（FTO）などである。

(注 4) 混成

複数の原子やイオンの電子軌道が混ざり合って新しい軌道を形成すること。

(注 5) 移動度

電場によって電子や正孔が固体中を移動するときの移動のしやすさを表す値。半導体の性能を表す最も重要な値の一つである。透明電極応用においては、この値が高いほど導電性と透明性の両方を同時に向上する事が出来る。

(注 6) 第一原理計算

モデル化や経験的パラメータを用いず、基礎物理定数から物質内部の電子状態を数値計算し、さまざまな物理的・化学的性質を研究する手法。

(注 7) イオン化不純物散乱

酸化物半導体に添加したドナー不純物原子のうち、電子を放出した (=イオン化した)ものが電子伝導を妨げる効果。

(注 8) パルスレーザー堆積法

高強度のパルスレーザーを原料に照射することで瞬間的に蒸発・昇華させ、基板上に堆積することで薄膜を作製する手法。

9. 添付資料 :

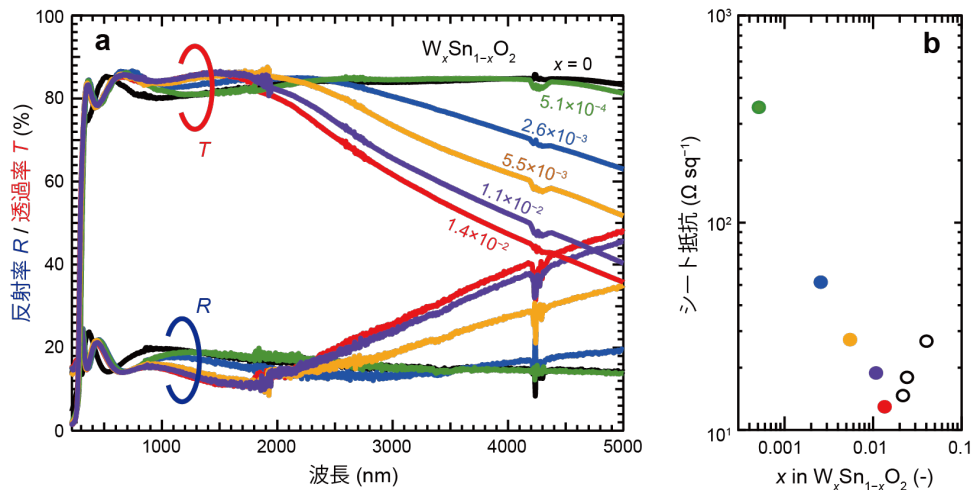


図 1 : W 添加量 x を変えて作成した SnO_2 薄膜の(a)光透過率および反射率と(b)シート抵抗。 $x = 0.014$ の薄膜はシート抵抗が $13.6 \Omega \text{ sq}^{-1}$ で波長 $2 \mu\text{m}$ までの赤外線を 80%以上透過する。

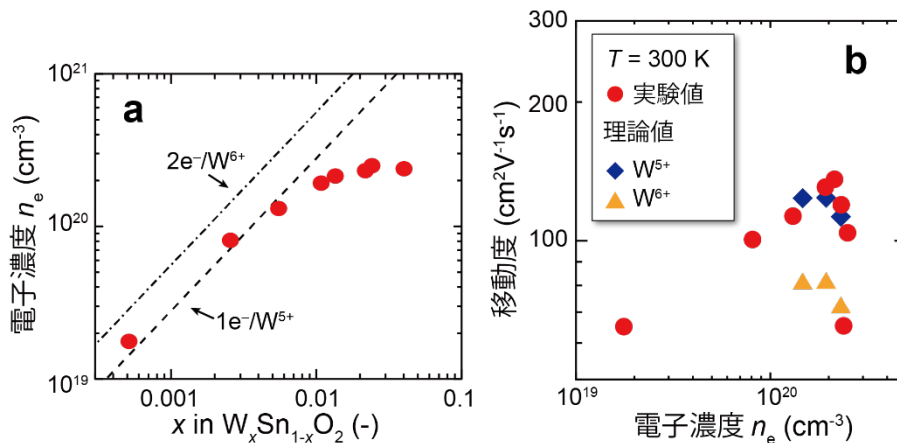


図 2: (a) W 添加 SnO₂ 薄膜の W 添加量と電子濃度の関係。低 W 濃度では W⁵⁺を仮定した値 (破線) とよく一致している。(b) W 添加 SnO₂ 薄膜の電子濃度と移動度の関係。実験値 (○) は W⁶⁺を仮定して計算した理論上限値 (△) よりも高く、W⁵⁺を仮定した理論上限 (◇) とほぼ一致している。

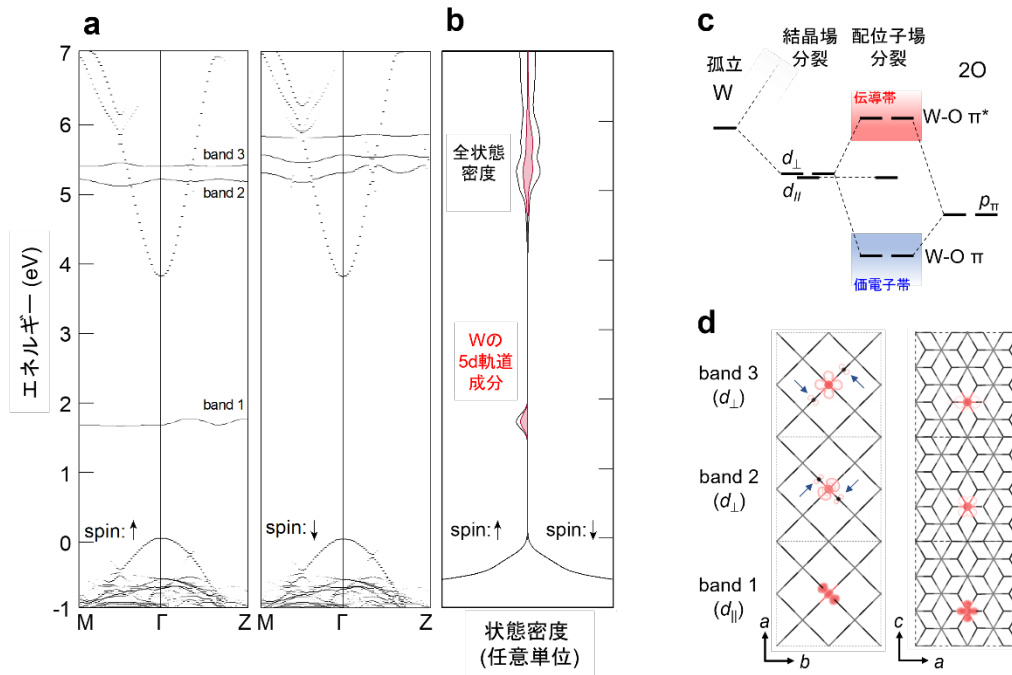


図 3: (a,b) W 添加 SnO₂ の(a)バンド構造と(b)状態密度のエネルギー分布。バンドギャップ内の band 1 に上向きスピン電子 (↑) が高スピン状態でトラップされることで W⁵⁺が安定化する。(c) W 5d 軌道と O 2p 軌道の混成による d 軌道の分裂の模式図。非結合性の d_∥はバンドギャップ内に band 1 を形成し、d_⊥は O 2p 軌道との反結合性相互作用により不安定化して伝導帯内に band 2, 3 を形成する。(d) band 1-3 の電荷密度分布を c 軸方向および b 軸方向から射影した図。d_⊥に対応する band 2,3 では酸素 2p 軌道との混成に由来する電荷密度 (図中矢印) が確認できる。