

学位論文題名

Study on the Soluble Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors of the Tin-Iodide System: Origin of the High Conductivity and Hole Doping

(ヨウ化スズ系可溶性有機・無機ハイブリッド半導体の高伝導性とホールドーピングに関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、有機物質と無機物質を分子レベルや粒子レベルで複合化した有機・無機複合物質の構築が盛んに行われている。このような系では、無機相に由来する磁性、電気伝導性、熱・化学安定性などの特性と、有機化合物の化学反応性、化学修飾能、構造柔軟性などの性質を単に足し合わせた効果だけではなく、単独の物質では得られない新しい物性、機能を発現する可能性がある。また、機能性材料の中心的化合物として多くの研究が行われているペロブスカイト型化合物は『機能の宝庫』と言われ、導電性、誘電性、磁性等で特異な物性を示す多くの機能性物質が知られている。しかし、それらのほとんどは高温で焼結した酸化物であり、材料加工は簡単ではない。一方、有機層とペロブスカイト層が交互に積層した層状化合物である有機・無機複合層状ペロブスカイト型化合物は、結晶性が高く、無機半導体に匹敵する高い移動度を持ちながら、骨格構造と電子構造の制御が比較的容易であり、有機物のような可溶性があるという観点から、デバイス設計やプロセス技術に有効であると考えられる。特に、ヨウ化スズ系化合物(図 1)は、有機溶媒から単結晶が析出する、溶液プロセスが可能な物質であり、バンド構造は典型的な半導体であるのに、高伝導性を示す。しかし、この物質の電気物性に関する報告例は少なく、これまでの研究では粉末試料についてがほとんどであったため、高伝導性を示す理由は明らかにされていなかった。本研究では、単結晶を用い、以下に示すようにドーピング実験を通してこの物質の伝導機構を明らかにし、導電性制御の手法の開拓を目指した。

本論文は五章から構成されており、第一章では研究の背景及び目的について述べた。

第二章では、ペロブスカイト層の厚みが一層の A_2SnI_4 (図 1 右)を取り上げた。これまでの研究で得られた、直鎖のアルキルアンモニウム、アルキルジアンモニウム、ピリジニウム誘導体、カルボキシル基置換誘導体カチオンなどを

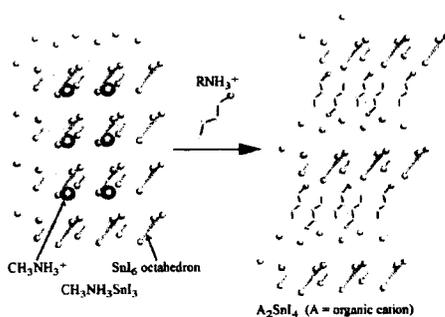


図 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

有機層として用いた単結晶の構造と電気物性のデータをまとめた結果、カチオン種によって導電性はかなり変化し、カチオン種の選択だけで、バンドギャップ、バンド幅の制御が可能であることが示された。しかし、バンド構造と電気物性はいずれの場合も大幅に食い違うことから、不純物準位の形成が示唆された。そこで、有機カチオンがフェニルエチルアンモニウムである結晶(以下 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ と表記)について積極的なホールドーピングを行った。その結果、ドーピング量の増加に伴う伝導度の系統的な増加が観測され、*as-grown* 結晶の高伝導性が自発的なホールドーピングによって起きていることが明らかとなった。アクセプタ準位は価電子帯に非常に近いエネルギー位置に形成されており、*as-grown* 状態での自発的ドーピング量は 0.01 % 以下と見積もられた。

第三章では、立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (図 1 左)単結晶の本質的な輸送特性について調べた。ペロブスカイト層の積層数を増やしていくと、ペロブスカイト層の次元性の増加に伴い、室温比抵抗値の減少と金属的な伝導挙動の出現が報告されている。この報告では、ペロブスカイト層の厚みが ∞ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は、全測定温度領域に渡って金属的な伝導挙動を示し、拡張ヒュッケル法バンド構造計算では価電子帯と伝導帯がわずかに接する結果となることから *semi-metal* であると結論されていた。しかし近年、第一原理計算によって、0.4 eV 程度のバンドギャップが存在することが示された。そこで、層状物質が自発的ドーピングにより高伝導性を示すことから、この化合物もドーピングされた半導体であることが予想され、上記と同様な手法でドーピングを行った。その結果、ドーピングによって比抵抗の減少とフェルミエネルギーの増加が観測された。したがって、この物質は *semi-metal* ではなく、層状物質と同様に、自発的ドーピングによって高伝導性を示す半導体であることが明らかとなった。

第四章では、上記からこの物質がドーピング可能な可溶性半導体であることが示されたことから、ドーピング量をさらに増やす方法について検討した。この目的のために、ジアンモニウムを有機カチオンとして用いた $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3]\text{SnI}_4$ (以下 $(\text{C}m\text{di})\text{SnI}_4$ と表記) ($m = 4, 5$) を選択した。 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ へのドーピング実験より、 Sn^{4+} の添加によってホールドーピングされることが見出されたことから、組成式は形式的に $(\text{PEA})_{2-2x}(\text{Sn}^{2+})_{1-x}(\text{Sn}^{4+})_x\text{I}_4$ となっており、カチオンまたはプロトン化に欠損が生じていると考えられる。カチオンは結晶中で Sn-I 骨格と水素結合で結ばれているため、モノカチオンではカチオンサイトの欠損や中性分子への置換を意図的に導入するのは困難である。しかし、ジカチオンを用いた場合、モノカチオンによる一部置換を行うと、カチオン電荷欠損が生じても構造をある程度安定に保つことが可能であると考えられる。ドーピングには、① 結晶作製時に SnI_2 の一部を SnI_4 に置換する、② SnI_4 の置換とカチオン電荷の欠損促進をモノカチオンの添加により同時に行う、という手法を試みた。その結果、①の方法に比べ、②の方法ではドーピング量の増加による低抵抗化が観測され、カチオン欠損促進の導入がドーピング量の向上に効果的であることを見出した。

第五章では本研究で得られた結果を総括し、ドーピング量制御に関する展望について述べた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	稲 辺	保
副査	教授	村 越	敬
副査	教授	日 夏	幸 雄
副査	教授	鈴 木	孝 紀

学位論文題名

Study on the Soluble Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors of the Tin-Iodide System: Origin of the High Conductivity and Hole Doping

(ヨウ化スズ系可溶性有機・無機ハイブリッド半導体の高伝導性とホールドーピングに関する研究)

現在、電子材料として主に無機物質が利用されているが、加工性の点から有機・無機複合材料にも注目が集まってきている。金属ハロゲン化物ペロブスカイト化合物は、有機カチオンを組み込むことで可溶性を示す有機・無機ハイブリッド材料となる代表的な物質群であるが、その電子物性についての研究はあまり進んでいない。本論文では特に、金属ハロゲン化物として例外的な導電性を示すヨウ化スズ系の物質群について、これまで未解明であった導電性の起源について調べ、機構を解明するとともに、ドーピングによる導電性の制御について、その手法の開拓に取り組んでいる。

ヨウ化スズ系ペロブスカイト型化合物は、一般式 $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ で表される一連の物質群を与える ($R-NH_3$ は有機アンモニウムを示す)。 n はペロブスカイト層の厚さを表し、 $n=1$ である単層の層状ペロブスカイト $(R-NH_3)_2SnI_4$ は、バンド計算ではバンドギャップが1 eV以上となり、導電性は低いと予想されていた。しかし、ヨウ化スズ系の化合物が化学的に不安定であることから、単結晶の電気物性測定はこれまで行われていなかった。著者は、新たに開発された単結晶電気物性測定に有効な手法を用い、一連の化合物を作製し、その構造、電気物性、バンド構造を調べ、バンドギャップとは矛盾する高い導電性を示すことを見出した。熱電能測定から電荷担体がホールであることを明らかにし、伝導の活性化エネルギーがかなり小さいという事実を考慮することで、バンドギャップ中にアクセプタ準位をもつ半導体というモデルを提案し、ドーピング濃度を増すことで導電性を向上させることが可能であるという仮説を立てた。実際著者は、価数の高いスズをドーピングすることで導電性が向上することを実証し、as-grown状態の結晶が高伝導性を示すのは自発的なホールドーピングによるためであることを明らかにした。

一方、 $n = \infty$ の立方晶ペロブスカイト $(CH_3NH_3)SnI_3$ は、粉末試料を用いた実験結果から半金属の電子構造を持つ物質と考えられていたが、その真偽は未確定であった。そこで著者は、高伝導性の起源を明らかにする目的で、電子構造と単結晶電気物性について詳細に調べた。バンド構造が0.4 eVのエネルギーギャップをもつ半導体であることが明らかにされたことから、この物質も単層ペロブスカイトと同様に自発的なドーピングによって金属的な導電性が生まれていることが示唆され、実際にドーピング実験によってキャリア濃度のみが変化することから、as-grown状態の金属的導電性が自発的なホールドーピングによって実現されていることを明確に示した。

さらに著者は、ヨウ化スズ系ペロブスカイト型化合物がドーピング可能な半導体であるが、ドーピングの際にカチオン欠損を伴うことに注目し、ジアンモニウム系の有機カチオンを用いたドーピング量制御の研究を行っている。価数の高いスズをドーピングする際、ジカチオンの一部をモノカチオンで置換することで、より効率的なホールドーピングを達成するという計画で、実際、カチオン置換を同時に行うことでドーピング量が増加することを見出している。

以上著者は、一連のヨウ化スズ系ペロブスカイト型化合物について、単結晶を用いた物性測定を初めて行い、これまで未解決だった導電機構の解明を達成している。また、自発的なドーピングおよび人為的ドーピングによって導電物性を幅広く制御する手法を開拓し、可溶性半導体として有望な物質群であることを見出している。本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。