

# デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping



長谷川 裕之 (Hiroyuki HASEGAWA, Ph. D.)

島根大学 教育学部 准教授

(Associate Professor, Faculty of Education, Shimane University)

応用物理学会 日本化学会 会員 材料技術研究協会 理事

受賞：ICSM2004 Young Scientist Award (2004年) AsiaNANO2006

Best Poster Award (2006年) 日本化学会 優秀講演賞 (産業) (2008年)

応用物理学会第2回 JSAP Photo Contest 最優秀賞 (2013年)

研究専門分野：物性化学 有機電子材料

あらまし 太陽電池等の電子デバイスへの利用に有用なパラメータであるバンドギャップや電気伝導性の制御を目指して、臭化スズ立方晶ペロブスカイト化合物においてハロゲン及び金属の置換を行い、電子構造・物性への効果を調べた。臭化スズペロブスカイトにおけるヨウ素への置換では、ヨウ素の置換率の増加に伴いバンドギャップの減少が見られ、ヨウ化スズ系の自発的ドーピングによって電気伝導性が増加した。一方、金属の置換ではスズをビスマスに置換することでバンドギャップの狭小化が見られた。化学的組成の調整だけで電子構造や電子特性を連続的に変えることができ、可溶性半導体材料としての潜在能力の高さが示された。

## 1. はじめに

高効率なデバイスの構築の上で、材料の持つ電子構造を制御することが重要である。例えば、太陽電池においては、吸収する光の波長に合わせたエネルギー差を作り出すことで効率を上げることが出来る。また、トランジスタでは、金属電極のフェルミ準位とチャネル材料のバンドのエネルギーレベルとを合わせることで、効率的なキャリアの注入が可能となる。このような電子構造の制御には、これまで半導体産業に見られ

るようなイオンインプランテーションなどの高エネルギープロセスで実現されてきた。その一方で、環境負荷を考えたとき、将来的には、例えば溶液プロセスのような、より低環境負荷な手法で電子構造を制御することが理想的である。

ペロブスカイト化合物は、例えば超伝導体や誘電体など、構成元素の置換によって電子構造の制御が容易な化合物である (図1)。なかでも、有機・無機複合金属ハロゲン化物ペロブスカイトは、高い移動度のような優れた電子特性に加えて、概ね有機溶媒等に可溶であり、溶液プロセスによるデバイス作製など、応用面でも有利な特徴を持つ。実際、高性能な電界効果トランジスタや太陽電池材料として報告[1]-[9]もあり、次世代電子材料として注目されている。

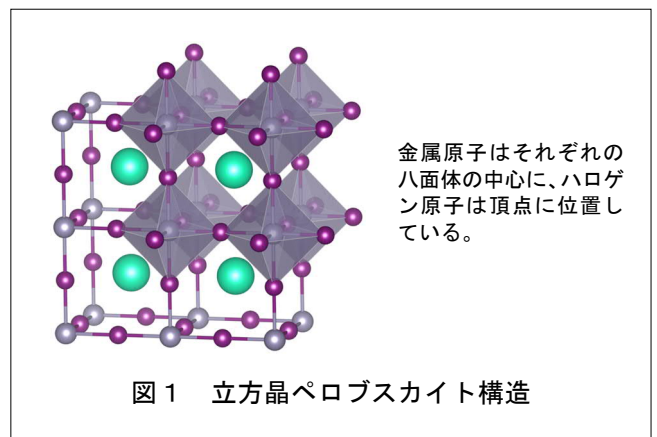


図1 立方晶ペロブスカイト構造

金属ハロゲン化物ペロブスカイトは、概ね電気を通さないが、例外的にヨウ化スズ系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト化合物は、高伝導性を示すことが以前から知られていた。これまでに筆者らはこの化合物について、自発的ドーピングが高伝導性の起源であることを明らかにしてきた[10]-[12]。このヨウ化スズ立方晶ペロブスカイト( $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ )は、エタノールもしくはヨウ化水素酸で結晶化させることで単結晶が得られる。この材料は1.3 eVのバンドギャップを持つ半導体であるが、電気伝導度の温度依存性および熱起電力の温度依存性は金属的挙動を示した。そこで、ホール効果測定からドーピングレベルを調べたところ、

# デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping

0.02%であることが分かり、この材料がドーピングされた半導体であると結論付けられた[12]。

本研究では、溶液中で作製可能なハロゲン化スズ系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト化合物を基盤に、構成元素の置換による電子構造、電子特性への効果を調べることで、電子材料の設計に有効な指針の構築を目指した。1つは、ハロゲン原子を置換した臭化スズ系ペロブスカイト化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3(1-x)}\text{I}_{3x}$ 、他方は、ビスマス ( $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) をドーピングしたヨウ化スズ系ペロブスカイト化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-\delta}\text{Bi}_{\delta}\text{I}_3$  である。

## 2. ハロゲン置換効果

臭素をヨウ素に置換したペロブスカイト  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3(1-x)}\text{I}_{3x}$  は、化学量論比の臭化スズ(II)とヨウ化スズ(II)とヨウ化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウムをエタノール中で加熱溶解させ、徐冷することで得た。

まず、臭化物とヨウ化物の電子構造を比較する。図2に、WIEN2K パッケージを用いて筆者らが計算した臭化物とヨウ化物のバンド構造を示す。バンドギャッ

プは、ヨウ化物系で約 0.4 eV であるのに対し、臭化物系では約 1.0 eV であった。GGA 近似の計算において、バンドギャップの絶対値は、一般に過小評価されるため実験値と一致しないが、定性的には臭素への置換でバンドギャップが広がることが分かる。これら2種の結晶構造は、室温付近で同形であるため、結晶構造を維持したままハロゲン原子を任意の割合で置換することが可能であり、ハロゲンの置換量に応じてバンドギャップを調節できることが期待される。

また、図2のハロゲン化スズ立方晶ペロブスカイトの状態密度を見ると、価電子帯の上端はスズの s 軌道とハロゲンの p 軌道が大きく寄与するのに対し、伝導帯の下端は主にスズ原子の 5p 軌道が中心となっている。一般に、周期が大きくなるとともに最外殻の p 軌道のエネルギー準位は高くなることから、このことがヨウ化スズ化合物のバンドギャップを臭化スズ系に比べ小さくしているものと考えられる。よって、ハロゲンを混晶化することで、価電子帯上端の状態密度を変化させ、価電子帯上端のエネルギー準位を調整することが可能であると期待される。

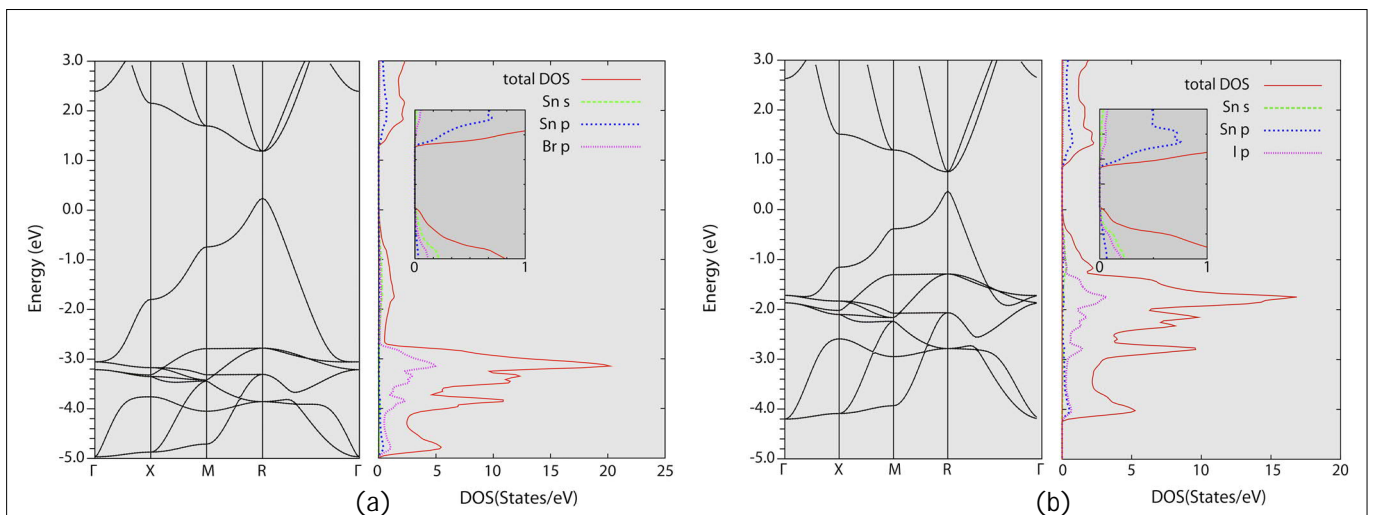


図2 (a) メチルアンモニウム臭化スズ立方晶ペロブスカイトのバンド構造と状態密度  
(b) メチルアンモニウムヨウ化スズ立方晶ペロブスカイトのバンド構造と状態密度  
状態密度図中の挿入図は、バンドギャップ付近の状態密度の拡大図である[15]。

(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

# デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping

このことは、実際に拡散反射スペクトルの測定結果と一致しており、ヨウ素の置換によって筆者らの意図通り、ハロゲンの比率を変えることでバンドギャップを連続的に変化させ、電子構造を調整することが可能であることが分かった。

これらのヨウ素置換の効果は、電子特性にも現れている。図3に、各ヨウ素置換率での室温での電気伝導性を示す。概ねヨウ素量の増加とともに比抵抗値が減少しており、ヨウ素量の増加によるバンドギャップの減少や自発的ドーピング効果によるものと考えられる。 $x = 0$ における比抵抗値  $10^{10}$  という値は、過去の報告と比較してはるかに高い値を示した[13][14]。この差異は、サンプル作製に由来すると考えられる。過去の報告では、高温での融解による固相反応で作製された。もし、固相反応で作製したサンプルに欠陥等が多く含まれるとすると、これらの結晶は、それらに由来するキャリアにより低い比抵抗値を示すものと考えられる。

一方、4価のスズの導入によるキャリアドーピングを試みたところ、黒赤色の結晶が得られた。4価のスズ20%のドーピングでは、キャリアドーピングに由来すると考えられる低抵抗化が確認され、as-grown 結晶と比較して、およそ5桁比抵抗が減少した。この値は、

固相反応で得られた結晶と同程度である。この結果からも、固相反応で得られた結晶は何らかの原因でキャリアを含み、低い比抵抗値を示すことが示唆された。doped 結晶とノンドープ結晶の電気伝導度の温度依存性を図4(a)に示す。いずれの材料でも活性化エネルギー

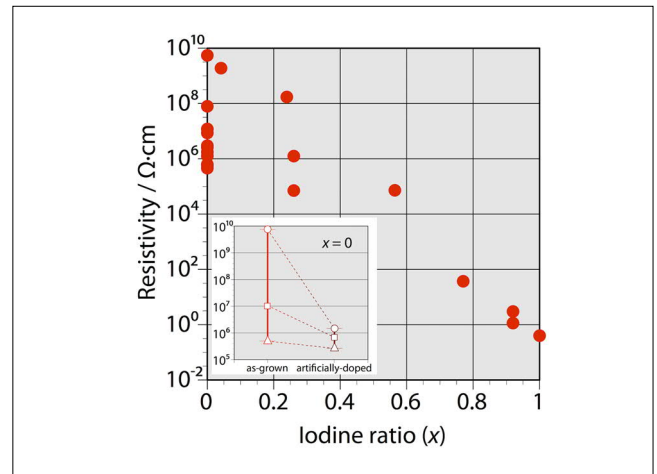


図3 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>3(1-x)</sub>I<sub>3x</sub>単結晶の室温比抵抗値  
挿入図は、 $x = 0$ における as-grown 及びドーピングした結晶の比抵抗値の分散を示す。○□△は、それぞれ最高値、平均値、最低値を表す[15]。  
(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

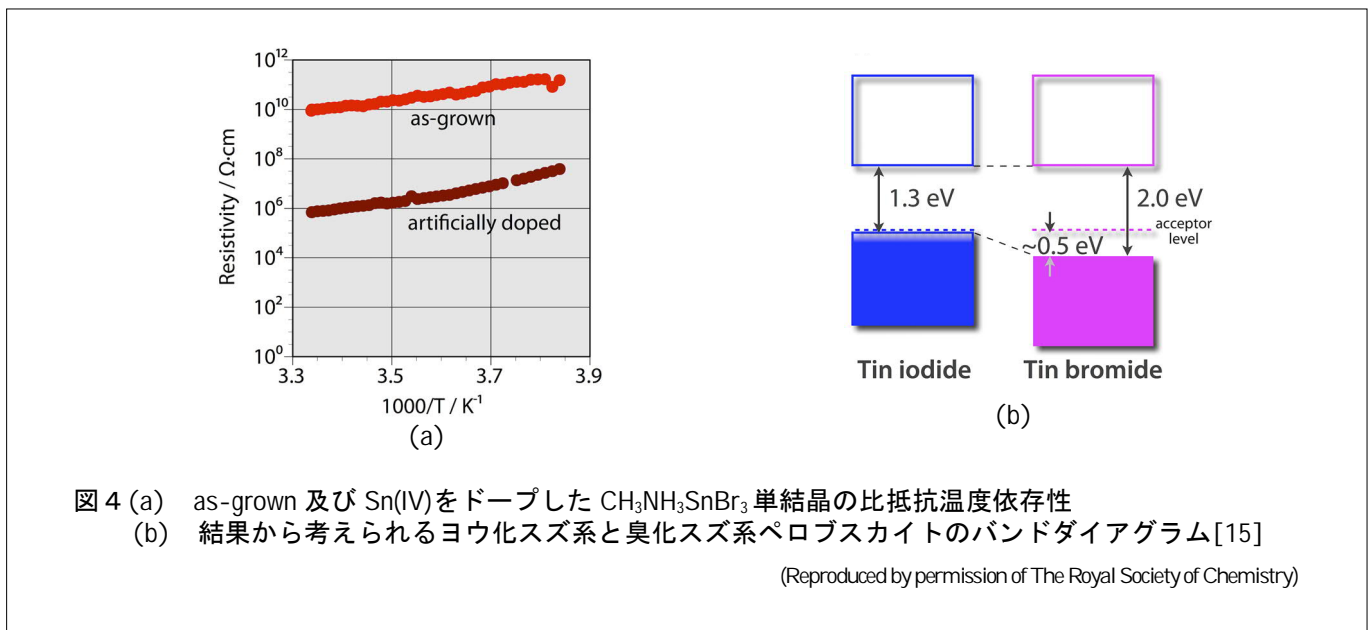


図4 (a) as-grown 及び Sn(IV)をドーピングした CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub>単結晶の比抵抗温度依存性  
(b) 結果から考えられるヨウ化スズ系と臭化スズ系ペロブスカイトのバンドダイアグラム[15]

(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

# デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping

は 0.52, 0.66 eV 程度で大きな違いはなく、このことから *doped* 結晶はノンドープ結晶にキャリアが注入されたものであることが分かった。ヨウ化スズにおいても、4 価のスズの導入によって高伝導化することが分かっており[11]、バンド構造計算で価電子帯上端にスズの s 軌道が大きく寄与している結果と矛盾しない。

以上の結果から、この材料のバンドダイアグラムは図 4 (b) のようになると考えられる。このように、臭化スズにおいても意図的に 4 価のスズをドーピングすることによって、キャリア注入が可能であることが初めて見出された。

### 3. 金属置換効果

異種金属としてビスマス (Bi<sup>III</sup>) をドーピングしたヨウ化スズ系ペロブスカイト化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  は、ヨウ化水素酸中で化学量論比のヨウ化スズ(II)、ヨウ化ビスマス(III)、ヨウ化メチルアンモニウムを加熱溶解させ、徐冷することで得た。

前述の通り、ヨウ化スズ系結晶のバンド構造は、1.3 eV のギャップの開いた半導体である。DOS においては、価電子帯の上端は主にスズの 5s 軌道とヨウ素の 5p 軌道が大きく寄与するのに対し、伝導帯の下端は主にスズ原子の 5p 軌道が中心となっている。Bi<sup>3+</sup> の 3 個の空の 6p 軌道は、より低いポテンシャルにあるため、Bi 置換によって伝導帯の下端を押し下げる効果が期待される。同時に Bi<sup>3+</sup> の 6s 準位も低くなるが、I の 5p 軌道の寄与によって価電子帯上端のエネルギーはあまり影響を受けないと考えられる。

実際、その結果は拡散反射スペクトルに現れている。 $\delta = 0$  の結晶のバンドギャップは、これまでに報告した通り 1.3 eV で、このバンドギャップはビスマスのドーピング量の増加とともに減少する傾向が見られた。先のバンド構造から考えると、ビスマスのドーピングによって伝導帯の下端が押し下げられた結果、バンドギャップが連続的に減少したものと考えられ、Bi のドーピング量に応じて電子構造を調整することが可能であることが分かった。

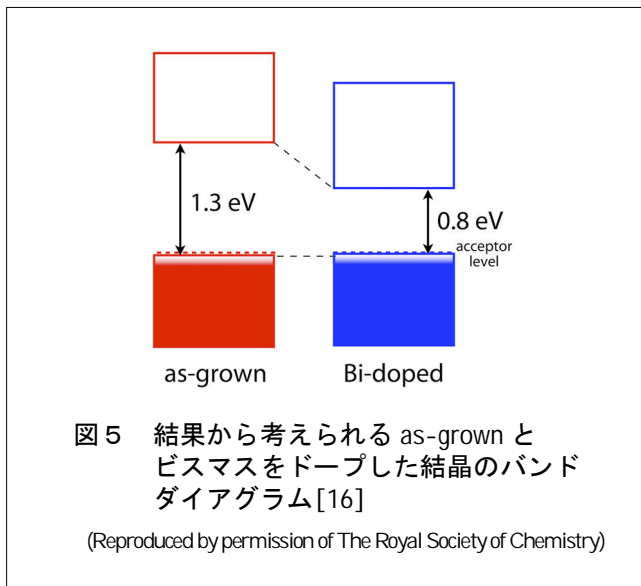
このようなビスマスドーピングの効果は、電子特性

にも現れている。まず、ヨウ素 100% のヨウ化スズ結晶においては、以前に報告した通り、電子構造はバンドギャップのある半導体であるが、自発的ドーピング効果によって、キャリアドーピングされた半導体となっており、その結果、価電子帯の上端にフェルミエネルギーを持つようにホールが注入され、比抵抗の温度依存性は金属的な挙動を示すことが知られている。各ドーピング量での単結晶の比抵抗の温度依存性において、概ねドーピング量の増加とともに比抵抗値が上昇しているが、どのサンプルも低温まで金属的挙動を示す。 $\delta = 0$  の *as-grown* 結晶では、0.02% の hole が供給されるように Sn<sup>IV</sup> が含まれていると考えられる。Bi<sup>III</sup> は、本来の Sn<sup>II</sup> サイトより価数が大きいため、Sn<sup>IV</sup> サイトに優先的に置換される可能性が考えられる。しかし、Bi<sup>III</sup> のドーピング量が hole ドーピング量に対して大過剰になっているにも拘わらず、金属的な温度依存性が維持されていることから、Bi<sup>III</sup> が Sn<sup>IV</sup> サイトを潰す形で置換されているわけではないことが分かる。これは、イオン半径の差とも矛盾しない (Bi<sup>3+</sup> : 0.96 Å, Sn<sup>4+</sup> : 0.71 Å, Sn<sup>2+</sup> : 0.93 Å)。実際、自発ドーピングが維持されていることは、ホール効果測定にも表れており、キャリア量はビスマスドーピングによってほとんど変化はなく、移動度のみが下降していることが分かった。以上のことから、比抵抗値の増加は不純物散乱に起因すると考えられる。

以上の実験結果から、この材料のバンドダイアグラムは、図 5 のようになると考えられる。バンド構造で議論した通り、Bi ドーピングは主に伝導帯の下端を下げる効果があると考えられるが、価電子帯には大きく影響はしないと考えられる。*as-grown* と同程度のエネルギーのアクセプターレベルが存在すると仮定すると、キャリア数には大きく影響することはないと考えられ、ホール効果測定の結果と矛盾しない。また、Bi ドーピングによる不純物散乱効果によって、移動度は低下したものと考えられる。以上のことから、Bi のドーピングはホールの輸送特性をやや低下させるものの、価電子帯上端のエネルギーの変化を伴わずにバンドギャップを縮小させる効果があると考えられる。

# デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping



## 4. まとめと将来展望

ハロゲン化スズ系立方晶ペロブスカイトにおいて、ハロゲンおよび金属の置換を試み、電子構造、電子物性への効果を検討した。臭化スズ立方晶ペロブスカイトにおけるヨウ素への置換では、任意の割合で混晶の作製が可能で、ヨウ素の置換量に応じたバンドギャップの減少が見られ、電子物性においては自発的ドーピング効果により大きく高伝導化した。また、臭化スズでも4価のスズの混合によってキャリアドーピングが可能で、5桁程度高伝導化することが示された[15]。一方、ヨウ化スズ立方晶ペロブスカイトにおけるビスマスのドーピングでは、 $\text{Bi}^{3+}$ の6p軌道の寄与によると考えられるバンドギャップの狭小化が見られたが、電子物性においてキャリア数に大きな変化は見られなかった[16]。更に、本稿では紹介しなかったが、インジウム(InI)のドーピングによってもキャリア濃度を変えずに伝導度を変化させられることが分かった[17]。

以上のことから、ハロゲン化スズペロブスカイト化合物において、構成元素を一部置換することでバンドギャップや電子特性を制御することが可能であることを示した。連続的にバンドギャップを調整出来れば、希望する波長の光を吸収する材料の設計が可能となる。

また、キャリア数や電気伝導性を任意に調整出来れば、シリコンデバイスのような自在な半導体材料の設計が可能となる。可溶性ペロブスカイト材料を用いた低環境負荷なプロセスでの太陽電池等のデバイス作製が今後期待される。

## 謝辞

本研究は、北海道大学大学院理学研究院化学専攻固体化学研究室(教授: 稲辺保先生(当時))のペロブスカイト化合物研究の一環として行われた。

稲辺先生には多くの有用な助言を戴き、万謝の意を表す。結晶構造解析をはじめ、様々な助力、助言を戴いた同研究室准教授原田潤先生に感謝の意を表す。有用な助言を戴いた同研究室助教高橋幸裕先生に謝意を表す。金属置換効果の実験に尽力した同研究室修士課程小林佳介氏(当時)に謝意を表す。ホール効果測定及びバンド構造計算において助力戴いた北海道大学大学院理学研究院教授日夏幸雄先生、准教授分島亮先生に謝意を表す。

## 参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050–6051.
- [2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*, 2012, **338**, 643–647.
- [3] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, *Nature*, 2012, **485**, 486–489.
- [4] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber and H. J. Snaith, *Nature*, 2013, **495**, 215–219.
- [5] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*, 2013, **499**, 316–319.
- [6] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature*, 2013, **495**, 215–219.
- [7] M. Liu, M. B. Johnston, H. Snaith, *Nature*, 2013, **501**, 395–398.

## デバイス応用を志向した可溶性有機・無機複合ペロブスカイト材料の電子機能制御 ～異種元素ドーピングの効果～

Effective tuning of electronic function in soluble hybrid perovskites toward electronic device applications: effects of foreign elements doping

- [8] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science*, 2014, **345**, 295–298.
- [9] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Nature*, 2015, **517**, 476–480.
- [10] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6312–6316.
- [11] Y. Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi and K. Terakura, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5563–5568.
- [12] Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe, *J. Solid State Chem.*, 2013, **205**, 39–43.
- [13] K. Yamada, H. Kawaguchi, T. Matsui, T. Okuda and S. Ichiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 2521–2525.
- [14] F. Chiarella, A. Zappettini and F. Licci, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 045129.
- [15] H. Hasegawa and T. Inabe, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7043–7047.
- [16] H. Hasegawa, K. Kobayashi, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4048–4052.
- [17] K. Kobayashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe, *Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**, 1291–1295.

この研究は、平成26年度SCAT研究助成の対象として採用され、平成27～29年度に実施されたものです。