

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	First-Principles Study on Electronic Structure and Doping for Novel Compound Semiconductors, BaZn <sub>2</sub> As <sub>2</sub> , SnS, and Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>
著者(和文)	XiaoZewen
Author(English)	Zewen Xiao
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9957号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:神谷 利夫,多田 朋史,東 正樹,細野 秀雄,大場 史康,平松 秀典
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9957号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Zewen Xiao		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	神谷 利夫	教授		大場 史康	教授
	審査員	多田 朋史	准教授	審査員	平松 秀典	准教授
		東 正樹	教授			
		細野 秀雄	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“First-Principles Study on Electronic Structure and Doping for Novel Compound Semiconductors,  $\text{BaZn}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SnS}$ , and  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (第一原理計算による新規化合物半導体,  $\text{BaZn}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SnS}$ , and  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , の電子構造とドーピングに関する研究)”と題し、近年注目されている非酸化物無機半導体の電子構造およびドーピング機構を第一原理密度汎関数法および混合汎関数法で検討し、それらの特異な電子構造の起源、p 型半導体になりやすい原因を明らかにするとともに、新しいドーピング機構を提案したものであり、全 8 章から構成されている。

第 1 章 “General Introduction (緒論)” では、本研究の背景と目的を記している。

第 2 章 “High-Mobility p-Type Amorphous Semiconductor  $\text{BaZn}_2\text{As}_2$  (高移動度 p 型非晶質半導体  $\text{BaZn}_2\text{As}_2$ )” では、ヒ化物では As の空間的に広がった 4p 軌道が価電子帯上端 (VBM) を形成することから、高移動度 p 型非晶質半導体として有望であると考え、 $\text{BaZn}_2\text{As}_2$  に着目して検討を行った。まず、パルスレーザ堆積 (PLD) 法により結晶相である  $\beta\text{-BaZn}_2\text{As}_2$  のエピタキシャル薄膜を作製し、電気特性、光学特性を評価した。その結果、バンドギャップが 0.23 eV と、類似構造の  $\text{LaZnAsO}$  の 1.5 eV よりもはるかに小さいことを見出した。また、非晶質  $\text{BaZn}_2\text{As}_2$  膜を作製し、p 型伝導体であることを確認し、最大の正孔移動度として  $\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を得ている。

第 3 章 “Chemical Origins of the Narrow Band Gap in  $\beta\text{-BaZn}_2\text{As}_2$  ( $\beta\text{-BaZn}_2\text{As}_2$  の狭バンドギャップの化学的起源)” では、第 2 章で確認された  $\beta\text{-BaZn}_2\text{As}_2$  の狭バンドギャップの起源について、6 keV の高エネルギー励起の硬 X 線光電子分光法、混合密度汎関数計算および配位子場理論を用いて検討した。その結果、 $\beta\text{-BaZn}_2\text{As}_2$  構造中の As-As 直接結合の反結合軌道により VBM エネルギーが上昇していること、および、対称性により Ba  $5d_{x^2-y^2}$  軌道が非結合軌道となるために伝導帯下端 (CBM) エネルギーが深くなっていることが、狭バンドギャップの原因であることを明らかにしている。

第 4 章 “Origins of Doping Asymmetry in  $\text{SnS}$  ( $\text{SnS}$  におけるドーピングの非対称性の起源)” では、 $\text{SnS}$  中の点欠陥、Sb 置換および Bi 置換の生成・反応エネルギーを密度汎関数法により計算し、なぜ  $\text{SnS}$  が p 型半導体になりやすく n 型半導体になりにくいのかを検討した。その結果、Sn 欠損が生成エネルギーの小さい浅いアクセプターとして働くことが  $\text{SnS}$  の p 型指向性の主因であることを確認している。さらに、Sb や Bi ドーピングは生成エネルギーが高いことから、有効な n 型ドーパントではないと結論している。

第 5 章 “n-type Conversion of  $\text{SnS}$  by Geometrical Doping Route (幾何学ドーピングによる  $\text{SnS}$  の n 型化)” では、通常は p 型伝導を示す  $\text{SnS}$  を n 型に転化する方法を検討した。その結果、 $\text{Sn}^{2+}$  を同じイオン価数の  $\text{Pb}^{2+}$  で置換した ( $\text{Sn,Pb}$ )S 多結晶薄膜において、電子密度が  $10^{12} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度が最大で  $7.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の n 型半導体に転化させることに成功している。さらに、光電子分光法により測定したフェルミ準位が伝導帯に近いこと、p 型  $\text{SnS}$  と n 型  $\text{SnS}$  の pn 接合を作製して

整流特性が得られたことから、(Sn,Pb)S 薄膜が n 型であることを確認している。

第 6 章 “Electronic Structure of a Perovskite Variant  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (ペロブスカイト派生型化合物  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  の電子構造)” では、近年太陽電池用発電層材料として注目を集めている有機-無機ハイブリッドペロブスカイト型化合物の派生化合物である  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  に着目し、混合汎関数計算により電子構造の検討を行った。その結果、 $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  中の Sn のイオン価数は、化学式から予想される形式酸化数の +2 価ではなく、+4 価に近いことを明らかにした。その原因として、 $[\text{SnI}_6]$  クラスタユニットが強い共有性を持つために、 $[\text{I}]_6$  と想定する場合よりも 2 つの電子が Sn イオンに移送され、2 つのリガンドホール ( $L^+$ ) をもつ  $[\text{I}_6^{6-}L^+_2]^{4-}$  状態となっているとして説明している。

第 7 章 “Intrinsic Defects in a Perovskite Variant  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (ペロブスカイト派生型化合物  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  の真性欠陥)” では、 $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  中の真性点欠陥の生成エネルギーを混合汎関数計算により検討した。その結果、I 欠損および格子間 Sn が  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  の n 型伝導の主因であること、Sn 欠損は生成エネルギーが 3.6 eV 以上と大きいこと、他のアクセプター型欠陥もイオン化準位が深いために p 型ドーピングには効果的でないとして説明している。

第 8 章 “General Conclusions (総括)” では、本研究で得られた知見をまとめ、これからの展開の可能性について述べている。

以上を要するに、本論文は新規無機半導体の特異な電子構造とドーピング機構を明らかにするにおいて第一原理計算法の有効性を明らかにするとともに、共有性の強いイオン性半導体の電子構造の理解について新しい知見を与え、新しいドーピングの概念を提案したものであり、理學上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。