

2A11

有機・無機複合 Sn-I 系層状ペロブスカイト型化合物へのドーピングの試み

(北大院理) 高橋 由香利, 稲辺 保

【序】Sn-I系ペロブスカイト型化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は、金属ハロゲン化物ペロブスカイト型化合物の中でも例外的に高伝導性を示すことが報告されている。この構造中の一部またはすべてのメチルアンモニウムカチオン CH_3NH_3^+ をさまざまな有機カチオンで置換することにより、置き換えられた有機層がペロブスカイト層を分断したような構造をとり、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を合成することができる^[1]。これまで当研究室では、有機カチオンとして種々のアルキルアンモニウムカチオン、ピリジニウム誘導体などを用いて層状化合物の単結晶を作成し、構造と電気物性の相関について研究を行ってきたが、その結果、多くの物質がかなりの高導電性を示すことが明らかとなった。しかしバンド計算を行うと、どの化合物にも明確なバンドギャップが存在するため、矛盾が生じる。このことから不純物準位の存在が強く示唆され、キャリアがホールであることから自発的なアクセプター準位の形成が想定される。2 価のスズが容易に酸化されることから、アクセプター準位形成の候補としては微量の 4 価のスズの混在が示唆される。

本研究では、この不純物準位形成の機構の解明を目指し、ペロブスカイト層の厚みが 1 層の結晶について、積極的にドーピングを行う方法について検討を行った。有機カチオンとしてフェニルエチルアミン $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ (以下PEAと表記する)のプロトン付加体を、ドーパントとして 4 価のスズを用いて単結晶を作成し、構造解析、電気物性測定を行い、ドーピングによる導電性の変化を調べた。

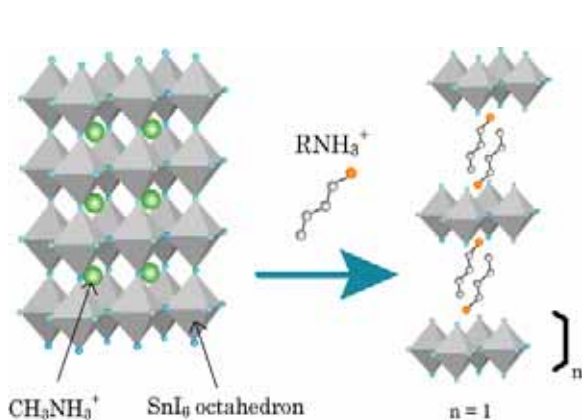


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

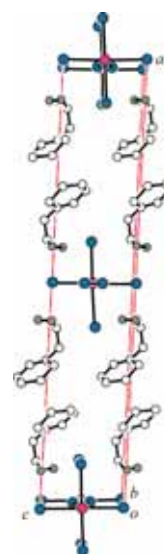


Fig. 2 $(\text{PEAH}^+)_2\text{SnI}_4$

【実験と結果】溶媒としてヨウ化水素酸やEtOHを用いる通常の合成法で得た $(\text{PEAH}^+)_2\text{SnI}_4$ (Fig. 2)は、室温比抵抗が100 Ωcm 程度で、温度低下に伴いだらかに抵抗が減少するが、バンド計算によると1.5 eV程度のバンドギャップをもつ。合成の際に、あらかじめ原料の SnI_2 に SnI_4 を加えて結晶を作成すると、より良質な単結晶が得られ、比抵抗測定を行ったところ、室温比抵抗値の低下が観測された(Fig. 3)。ドーピングを行わない結晶と比較すると、程度は異なるが、どの結晶も明らかに1桁から2桁室温比抵抗値が減少した。この結果から、4 価のスズの添加が伝導性を向上させていることが考えられるが、 SnI_4 の仕込

量を増やしても比例した抵抗の低下が見られないことから、ある一定量まで達するとそれ以上はドーピングされなくなることが示唆される。

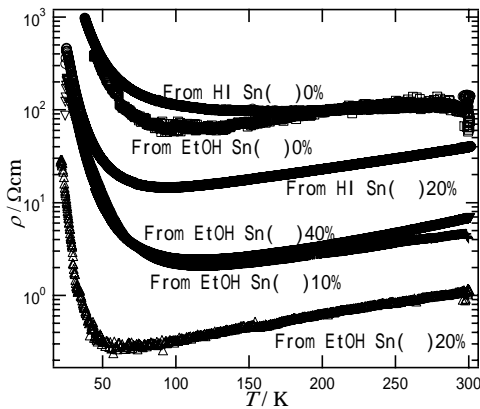


Fig. 3 SnI₄を添加して作成した結晶の比抵抗の温度変化(SnI₄の仕込割合を表記)

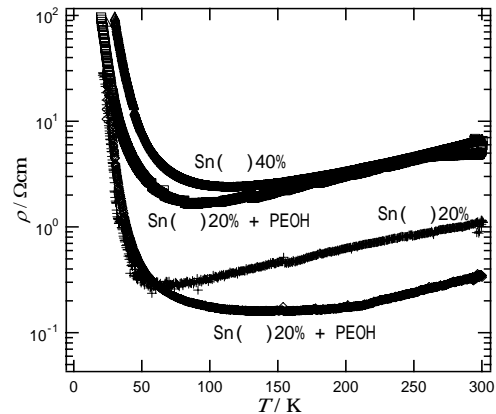


Fig. 4 SnI₄とPEOHを添加して作成した結晶の比抵抗の温度変化

4 価のスズが 2 価のスズのサイトに入り込んだ場合、結晶中にはカチオンの部分的な欠損が起きていると考えられる。そこで、その欠損を促すことでドーピング量を増やす方法について検討を行った。結晶作成時にPEAH⁺と類似構造の 2-フェニルエタノール(PEOH)を中性の形で加えることにより、抜けた部分が満たされ、PEAH⁺の欠損を促進できると推測した。得られた単結晶について比抵抗測定を行った(Fig. 4)。単純にPEOHを加えた時(Sn()20%+PEOH)はあまり効果がなかったが、PEAH⁺Iの一部をPEOHに交換すると(Sn()20%+PEOH)、さらに室温比抵抗値が減少した。

Fig. 5 に熱電能の温度変化について示すが、ドーピング前と比較して目立った変化は見られなかった。測定した結晶は正の熱電能をもつので、キャリアはホールが支配的であり、また熱起電力は温度依存を示さず不純物半導体的な挙動を示している。この挙動は、これらの結晶の高伝導性には微量の Sn()によるアクセプター準位の形成が関わっているという推測と矛盾しない。

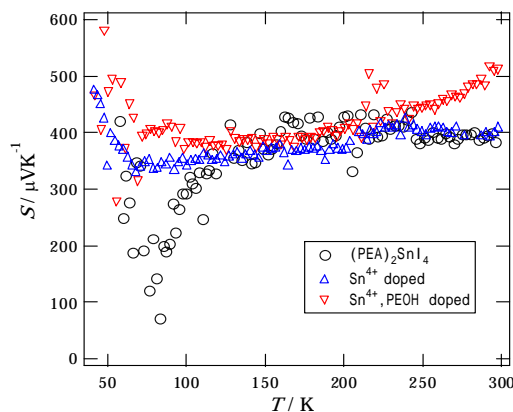


Fig. 5 熱電能の温度変化

現在、PEOH の仕込量の調節や、PEOH の代わりに PEA を用いる結晶作成を行っており、これらも併せて報告する予定である。