

「Pb-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) 櫻田 征久, 高橋 由香利, 稲辺 保

【序】

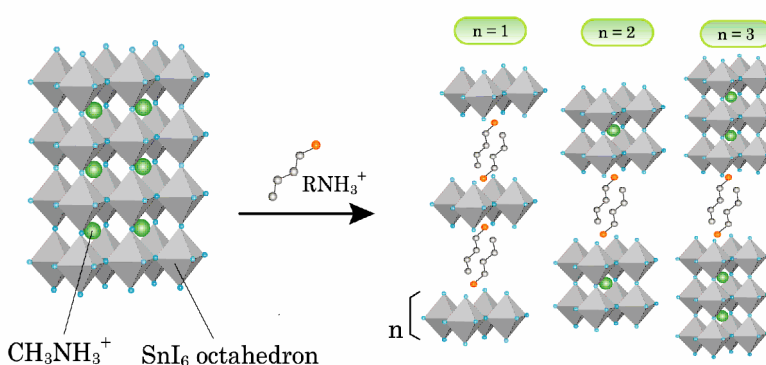
Pb-I系を含め、ほとんどの金属ハロゲン化物層状ペロブスカイトは絶縁体であるのに対して、Sn-I系層状ペロブスカイト型化合物は、電気伝導性を有するという点で、非常に興味深い。

しかし、バンド計算では1eVを超える大きなバンドギャップを持つことから、Sn-I系特有の高い電気伝導性は、結晶の成長段階での自然発生的なホールドーピングが原因であることが報告されている。^[1]

さらに、結晶作成時に Sn(IV)を添加した状態で結晶を作製することで、ホールドーピングが

うながされ、さらに電気伝導性が向上することも見出された。これらの有機-無機ハイブリッド半導体は、種々の溶媒に溶解、且つ、従来の無機半導体と同程度の電気伝導度を持つので、次世代の新たな材料として期待されている。

Fig.1 Sn-I系層状ペロブスカイト型化合物



しかし、Sn-I系は空気中で不安定であるという重大な欠点を持つ。

そこで、本研究では Sn-I系と類似の結晶及び電子構造を持ち、空気中でも安定である Pb-I系に対し、同様のドーピングを行うことを目的とした。まず、純粋な Pb-I系の母体に対して Pb(IV)や Sn(IV)のドーピングを試みた。また、ドーピングのための母体の構築として、PbとSnの混晶の作製も試みた。

【実験と結果】

Pb-I系を母体としたドーピングの試み

有機カチオンに PEA (phenylethylammonium) を用いた Pb-I系の化合物 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ を、アセトニトリルを溶媒にして作製し、次いで、Pb(IV)を5%添加した状態で結晶を作

製し、両者の電気伝導度を比較したが、有意の差は認められなかった。また、Pb(IV)の添加量を 20%に増加させた実験では、目的の層状構造の結晶は得られなかった。次に、同じ Pb-I 系の化合物に対し、Sn(IV)を 20%添加した状態で結晶を作製したが、この場合も、電気伝導度の向上は見られなかった。これらの実験結果から、Pb-I 系を母体とした場合、Pb(IV)でも Sn(IV)でもホールドーピングは難しいことがわかった。

Pb-Snの混晶の作製

Pb-I 系と Sn-I 系の結晶は同形構造をとることに着目し、両系の混晶の作製を試みた。アセトニトリルを溶媒とし、Pb と Sn を 1 : 1 の割合で仕込んだものでは、100% Pb の結晶と変わらない結晶ができたが、Pb と Sn

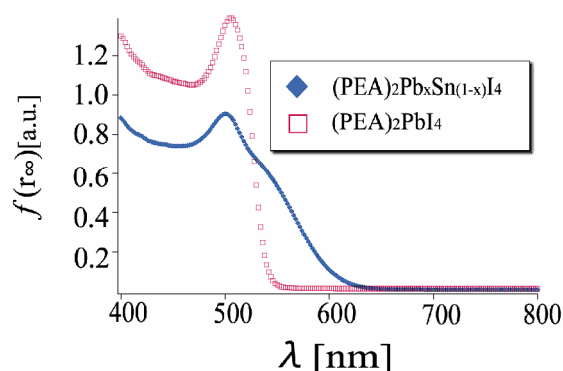
を 3 : 7 の割合で仕込んだものでは、暗赤色の結晶が析出した。この結晶の結晶構造と吸収スペクトルの測定結果から、得られた結晶は大部分が Pb で、微量に Sn が含まれていることがわかった。ただし、物性は Pb 系に近く、比抵抗が高い絶縁体であるが、空气中における安定性は優れていることが

わかった。Sn の含量が少なくなるのは、有機溶媒に対する溶解度の差に原因があると考えられた。そこで、Sn-I 系で用いられるヨウ化水素酸を用い、Pb と Sn の混晶の作製を試みた。

その結果、Pb:Sn が 1:1 になるように仕込んだ場合、黒色の板状晶が得られた。色としては Sn 系に非常に近いが、一方で、空气中において、安定であり、Sn 系とは異なる特性を示している。

現在、この結晶についての構造および電気伝導度などの物性測定を行っており、またドーピングの実験も計画している。これらの結果も併せて報告する予定である。

Fig.2 吸収スペクトル



[1] Takahashi, Obara, Nakagawa, Nakano, Tokita, and Inabe Chem. Mater. **19**, 6312 (2007)