

【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(Fig. 1)^[1]。これまで当研究室では、種々の有機カチオンを用いて単結晶を作成し、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伝導性を示すことが明らかとなった。一方、バンド計算を行うと、どの化合物も明確なバンドギャップをもつことから、自発的なアクセプタ準位の形成が示唆され、その候補として微量の4価のスズの混在が想定された。

そこで、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価のスズを用いた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い^[2]、その結果を昨年の本討論会において報告した。

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 $100 \Omega\text{cm}$ 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、1桁から2桁以上室温比抵抗値が低下したが(Fig. 3)、 SnI_4 の仕込量に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ている。また、カチオンの部分的な欠損を促し、ドーピング量を増やすために、結晶作成時に PEAH^+ と類似構造の2-フェニルエタノールを加えたが、大幅な効果は生じていない。

このように4価のスズが導電性を向上させることから、as-grown 結晶が高伝導性であることも類似の自発的なホールドーピングが起きているためであることが明らかとなった。しかし、積極的なドーピングを行っても、形成されるアクセプタ準位の濃度は1%程度が限界であり、PEA の系ではこれ以上のドーピングは難しいと考え、他のカチオン種を選択を検討した。

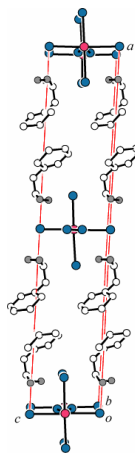


Fig. 2 $(\text{PEAH}^+)_2\text{SnI}_4$

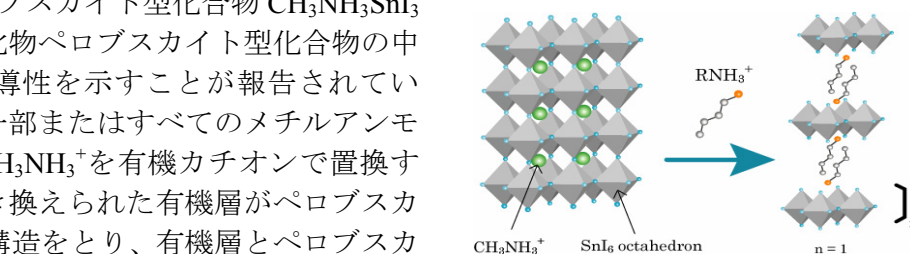


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

Pb-I 系の化合物において、有機カチオンとして $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (以下 C2X と表記) を用いた時、有機 - 無機層間の相互作用の違いから、 $(\text{C2Cl})_2\text{PbI}_4$ では無機層の歪みが小さくなり、バンドギャップが小さくなることが報告されている^[3]。

そこで、Pb-I 系と類似の構造である Sn-I 系について調べてみた。

【実験と結果】 C2Br は多形を生じてしまうことから実験対象から除いた。 SnI_2 と C2ClI を脱水 EtOH 中にて化学量論で混合後、除冷することにより $(\text{C2Cl})_2\text{SnI}_4$ (Fig. 4) を、 SnI_2 と C2BrI をヨウ化水素酸中にて化学量論で混合後、除冷することにより $(\text{C2I})_2\text{SnI}_4$ (Fig. 5) を作成した。結晶構造は Pb-I 系と同様、 $(\text{C2I})_2\text{SnI}_4$ は無機層がかなり歪んでおり、 SnI_6 八面体が傾

いているのに対し、 $(C_2Cl)_2SnI_4$ は比較的歪みが小さく、八面体がほぼ一直線に並んでいる。これは、カチオン末端のハロゲンと無機層との相互作用が異なるためであり、 $(C_2Cl)_2SnI_4$ ではカチオンがシス配座をとり、I(2)-Cl間に弱い相互作用が存在しているが、 $(C_2I)_2SnI_4$ ではトランス配座をとり、I(2)-I(3)間の距離が van der Waals 半径の和よりも短い、強い相互作用が存在している。また、無機層に注目すると、 $(C_2Cl)_2PbI_4$ の八面体においてはほぼ等しい結合長をもつが^[3]、 $(C_2Cl)_2SnI_4$ はa軸方向に沿って一方の結合長が長くなっており、理想的な八面体を形成していない。これは、ハロゲンの存在により、カチオンがa軸方向に伸びた形となっているため、Sn-I結合を広げてしまっていると考えられる。この骨格構造が導電物性に影響を与え、歪みが小さい $(C_2Cl)_2SnI_4$ でも室温比抵抗が約 $3000 \Omega\text{cm}$ と高抵抗であり、この系での効果的なドーピングは難しいと思われる。

カチオン種によって形成されるアクセプタ準位の濃度は異なると考えられ、また as-grown 結晶が高伝導性を示し、かつカチオン欠損が起りやすい結晶においてドーピング濃度を向上できると期待される。現在カチオンの探索を進めており、これらの結果も併せて報告する予定である。

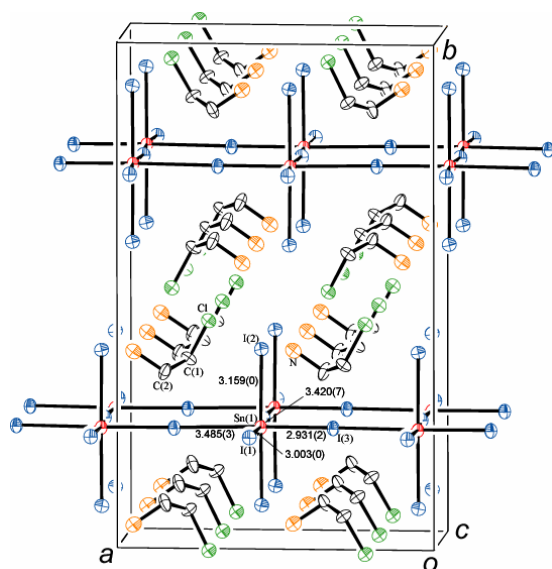


Fig. 4 $(C_2Cl)_2SnI_4$

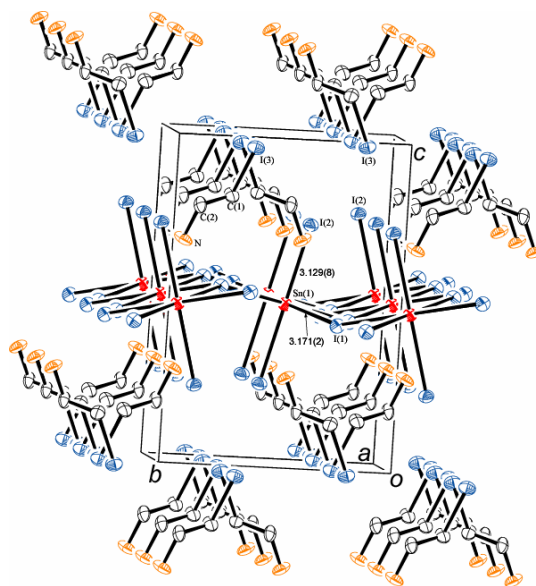


Fig. 5 $(C_2I)_2SnI_4$

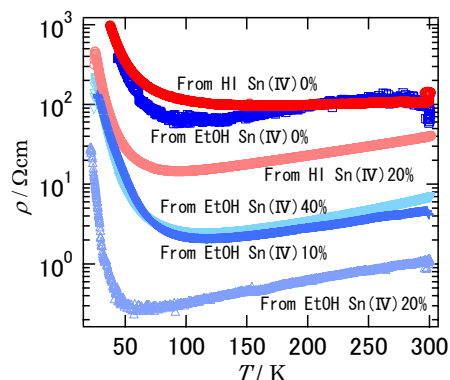


Fig. 3 SnI_4 を添加して作成した結晶の比抵抗の温度変化(SnI_4 の仕込割合を表記)

- [1] D.B.Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1-12
- [2] Y.Takahashi, R.Obara, K.Nakagawa, M.Nakano, J.Tokita and T.Inabe, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 6312-6316
- [3] S.Sourisseau, N.Louvain, W.Bi, N.Mercier, D.Rondeau, F.Boucher, J.Y.Buzare, and C.Legain, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 600-607