

有機ジカチオンを用いた有機・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量制御の試み

(北大院理) ○高橋 由香利、高橋 幸裕、稲辺 保

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を有機カチオンで置換することにより、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]。ペロブスカイト層の厚みが1層の層状化合物は1 eV 以上のバンドギャップをもつが、高伝導性を示すことが見出された。そこで、有機カチオンが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)のプロトン付加体である結晶についてドーパントとして4価のスズを用いた積極的なドーピングを行った^[2]。溶媒としてヨウ化水素酸やエタノールを用いる通常の合成の際に、あらかじめ原料の SnI_2 に SnI_4 を加えて結晶を作製すると、4価のスズが導電性を向上させ、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、形成されるアクセプタ準位の濃度には限界が存在したため、本研究では他のカチオン種の選択を検討した。

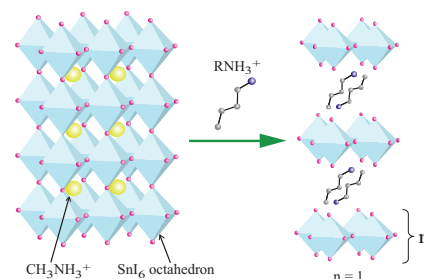


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

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 結晶が比較的高伝導性を示し、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予想される。この条件に適したカチオンとして、 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+}$ (以下 C4di と表記)、 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$ (以下 C5di と表記)のジカチオンを用いた結晶を対象とすることとした。(PEAH) $_2$ SnI $_4$ ではSnI $_4$ の添加によってホールドーピングされたことから、組成式は形式的に(PEAH) $_{2-2x}(\text{Sn}^{2+})_{1-x}(\text{Sn}^{4+})_x\text{I}_4$ となり、カチオンまたはプロトン化に欠損が生じていることになる。カチオンは結晶中で水素結合で結ばれているため、モノカチオンではこの欠損(カチオンサイトの欠損や中性分子への置換)を意図的に導入するのは難しい(Fig. 2(a))。一方、ジカチオン系は1カチオン分子にアミノ基を2つ有するため、半ば強制的に電荷欠損を導入することが可能だと考えられ(Fig. 2(b))、ドーピング濃度の向上が期待される。

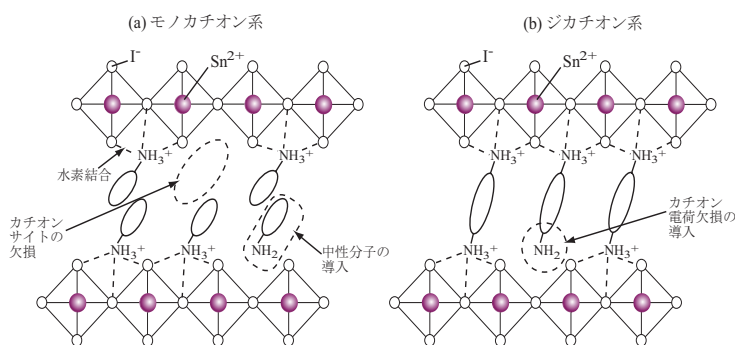


Fig. 2 モノカチオン系とジカチオン系におけるカチオン電荷の欠損例

可能だと考えられ(Fig. 2(b))、ドーピング濃度の向上が期待される。

ドーピング実験の前に(C4di)SnI $_4$ 、(C5di)SnI $_4$ 単結晶を脱水エタノール及びヨウ化水素酸を用いて作製した。(C5di)SnI $_4$ については多形の存在が知られていたが、両溶媒で目的とする結晶を再現良く得ることができている。一方、(C4di)SnI $_4$ は両溶媒で見かけ上同じ赤色の板状晶

が得られていたが、ヨウ化水素酸を溶媒とした結晶とエタノールから得た結晶の構造は異なっていた。

Fig. 3(a)にエタノールから得られた(C4di)SnI₄の構造を示す。ヨウ化水素酸から得られた結晶での無機層の構造との違いは小さく、実際、Sn-I 骨格の原子座標を用いてバンド計算を行うと、バンドパラメータに大きな差は見られなかった(価電子帯のバンド幅は約 3.6 eV、バンドギャップは約 1.7 eV)。比抵抗測定を行ったところ(Fig. 3(b))、as-grown 結晶の室温比抵抗は約 20 Ω cm、100 K 付近まで金属的な挙動を示し、ヨウ化水素酸から得た結晶と類似の挙動を示した。また、予備的な段階であるが、ドーピングにより比抵抗の低下が観測され、この結晶への効果的なドーピングの可能性が示唆される。

(C5di)SnI₄(Fig. 4(a))は、黒色の板状晶であり、エタノールから得た結晶とヨウ化水素酸から得た結晶の構造は同じで、バンド計算結果もよく一致した(価電子帯のバンド幅は約 3.1 eV、バンドギャップは約 1.3 eV)。しかし、比抵抗測定を行うと(Fig. 4(b))、エタノールから得た結晶の室温比抵抗は約 1800 Ω cm で、半導体的な温度依存性を示し、ヨウ化水素酸から得た結晶と大幅に異なることが見出された。PEA 系では溶媒を変えても結晶構造と伝導挙動に変化はなかったが、(C5di)SnI₄ の場合、溶媒の違いがアクセプタ準位形成に影響し、エタノールから析出させた as-grown 結晶での自発的ドーピングの濃度が非常に低くなっているのではないかと考えられる。

現在、(C4di)SnI₄ へのカチオン電荷欠損の導入を含めたドーピング実験を進め、(C5di)SnI₄ に関しては、溶媒によりなぜ伝導挙動が異なるのかを調べており、これらも併せて報告する予定である。

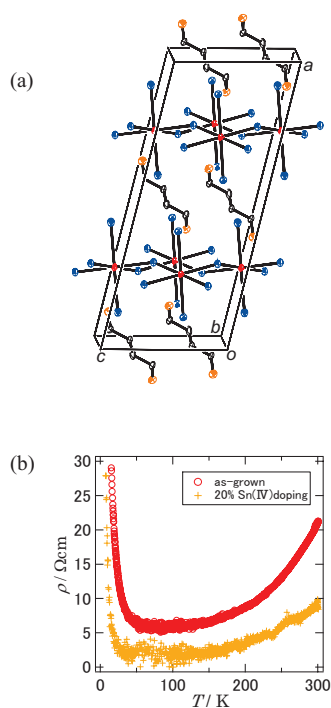


Fig. 3 (C4di)SnI₄ の結晶構造と比抵抗の温度依存性

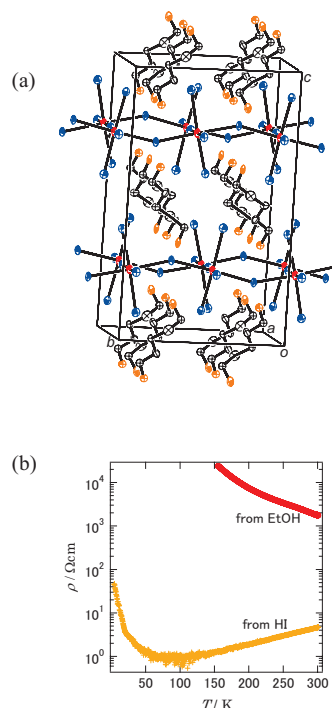


Fig. 4 (C5di)SnI₄ の結晶構造と比抵抗の温度依存性

[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