

Sn-I系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、Lin Zheng-Zhong、高橋幸裕、内藤俊雄、稲辺保

Sn-I系ペロブスカイト型化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (以下 **cubic** と表記) 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に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層の化合物 (以下 $n = 1$ と表記) 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ところ、ドーピング量の増加に伴う伝導度の増加が観測され^[2]、**as-grown** 結晶が高伝導性を示すのは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。

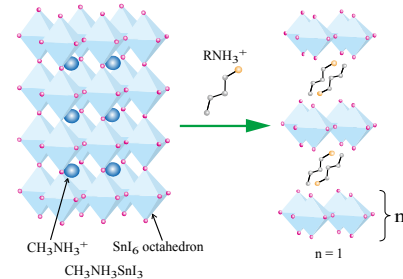


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

ペロブスカイト層の積層数を増やしていくと、ペロブスカイト層の次元性の増加に伴い、室温比抵抗値の減少と金属的な伝導挙動の出現が報告されている^{[3][4]}。この報告では、粉末加圧試料を用いた測定を行っており、ペロブスカイト層の厚みが ∞ の **cubic** は、全測定温度領域に渡って金属的な伝導挙動を示し、拡張ヒュッケル法バンド構造計算では価電子帯と伝導帯がわずかに接する結果となることから (Fig. 2(a))、**semi-metal** であると結論されていた^{[3][4]}。しかし、より信頼性の高い第一原理計算では、0.4 eV 程度のバンドギャップの存在が示唆されており (Fig. 2(b) 石橋(産総研)、寺倉(北陸先端大)との共同研究)、この化合物の高伝導性を電子構造から説明することはできない。そこで、 $n = 1$ が自発的ドーピングにより高伝導性を示すことから、この化合物もドーピングされた半導体であることが予想され、本質的な輸送特性を解明するために、**cubic** 結晶へのドーピングを検討した。

ドーピング実験の前に **cubic** 単結晶をヨウ化水素酸及び脱水エタノールを用いて作製した。両溶媒から同じ組成の黒色のブロック状晶が得られたが、ヨウ化水素酸を溶媒とすると、 γ -アミノ酪酸を添加しなければ物性測定が可能なサイズの単結晶が得られなかったのに対し、

エタノールを溶媒とすると、特別な操作を加えなくても十分なサイズの単結晶が得られた。作製した単結晶について比抵抗測定、熱電能測定を行った。

脱水エタノールから得られた **as-grown** 結晶の室温比抵抗は約

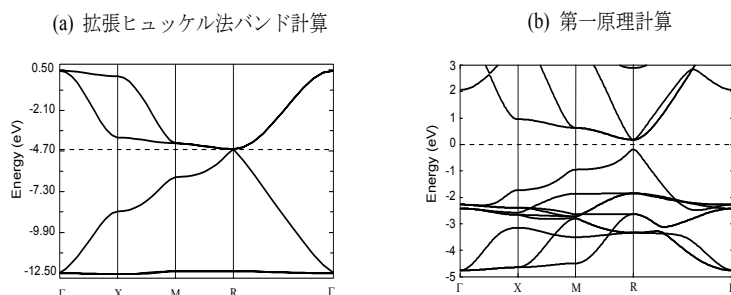


Fig. 2 cubic のバンド構造

$45 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ で、ヨウ化水素酸から析出させた結晶も同程度であった。温度変化は、全測定温度領域に渡って金属的な挙動を示した(Fig. 3)。さらに、275 K 付近での cubic から tetragonal への相転移と、110 K 付近での orthorhombic への構造相転移による抵抗の異常が観測されたが、転移前後において傾きはほぼ変わらず、低温まで明確な金属的な挙動を保つことがわかった。

同様の結晶化条件で、4 価のスズを 10 %、20 % 含んだ溶液から成長させた cubic 単結晶は、as-grown 結晶と見た目上の大きな変化はないが、どちらも比抵抗値の低下が観測された。したがって cubic as-grown 結晶は、 $n = 1$ と同様に、自発的ドーピングによって高伝導性を示していると考えられる。

Fig. 4 に as-grown 結晶の熱電能の温度変化について示すが、熱電能は正の値で、全温度領域に渡り直線的に変化する金属的な挙動が見られた。110 K 付近に構造相転移による熱電能の異常が観測されたが、転移前後で傾きに変化はなく、低温まで金属的な挙動を保っており、伝導挙動に一致した結果となった。この傾きからフェルミエネルギーを見積もったところ、0.03 eV となり、このことからキャリア密度が希薄であり、価電子帯上端の少数のホールのみが電荷輸送に寄与していると解釈される。

現在、ドーピング濃度をさらに増やす方法について検討しており、これらも併せて報告する予定である。

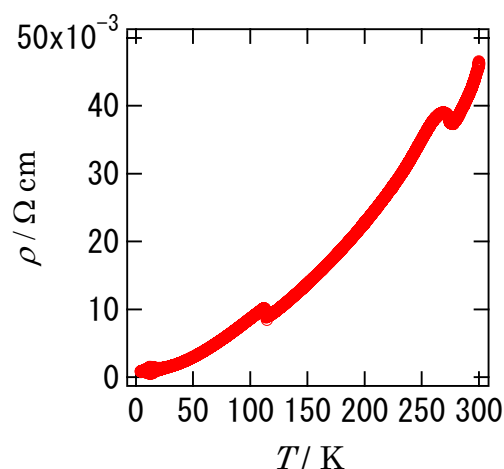


Fig. 3 cubic as-grown 結晶の比抵抗の温度変化

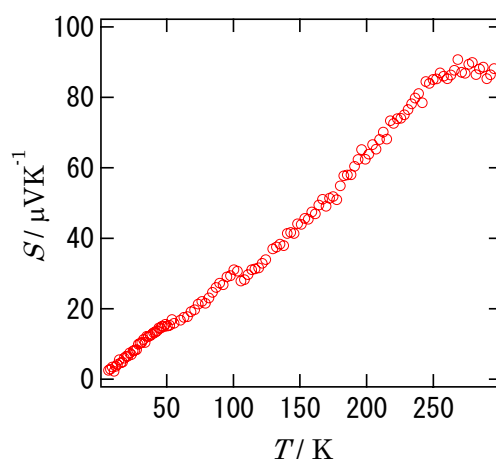


Fig. 4 cubic as-grown 結晶の熱電能の温度変化

- [1] D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-12 (2001)
- [2] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, **19**, 6312-6316 (2007)
- [3] D. B. Mitzi, C. A. Field, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, *Nature*, **369**, 467-469 (1994)
- [4] D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz, *J. Solid State Chem.*, **114**, 159-163 (1995)