

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カチオン欠損による導電性制御の試み

(北大院・理¹, JST-CREST²) ○高橋由香利¹、長谷川裕之^{1,2}、高橋幸裕^{1,2}、稲辺保^{1,2}

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、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(以下 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ と表記)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。

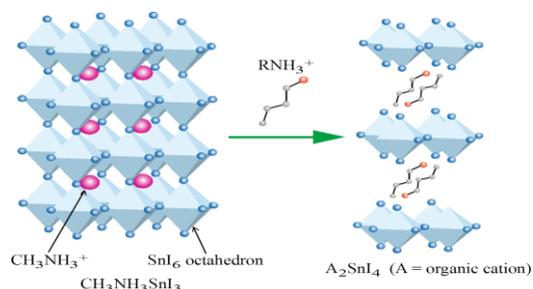


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

$(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ へのドーピング実験より、 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 $(\text{PEA})_{2-2x}(\text{Sn}^{2+})_{1-x}(\text{Sn}^{4+})_x\text{I}_4$ 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Sn-I骨格と水素結合で結ばれているため、モノカチオンでは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困難であったが、ジカチオンを用いる場合、モノカチオンによる一部置換を行うと、カチオン欠損が生じても構造をある程度安定に保つことが可能であると考えられる(Fig. 2)。モノカチオン系からジカチオン系へと変えることでドーピング効率がどのように影響を受けるのかを調べ、ドーピングによる導電性の制御を目指し、積極的なドーピング実験を行った。また、同時に起きていると考えられるカチオン欠損についても調べ、制御する方法を検討した。

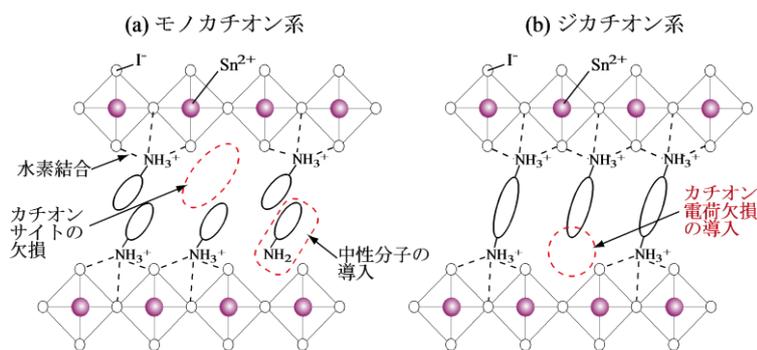


Fig. 2 カチオン電荷の欠損例

種々のアンモニウム系有機ジカチオンを用いて単結晶を作製し、それらについてドーピング実験を行った。具体的には、ヨウ化水素酸を用いて $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{SnI}_4$ ($n = 4, 5$) (以下 $(\text{Cndi})\text{SnI}_4$ と表記) 単結晶を作製し、1) 結晶作製時に SnI_2 の一部を SnI_4 に置換する、2)

SnI₄ の置換とカチオン電荷の欠損促進をモノカチオンの添加により同時に行う、という手法を試みた。得られた結晶について、X 線構造解析、バンド計算、伝導度測定、熱電能測定を行い、ドーピング効率を比較した。

(C4di)SnI₄ は赤色の板状晶、(C5di)SnI₄ は黒色の板状晶であるが、比抵抗の温度依存性では、どちらも 100-200 K 付近まで見かけ上金属的な挙動を示し、(C5di)SnI₄ の方が低抵抗であった。Fig. 3 に(C4di)SnI₄ の比抵抗の温度依存性について示す。as-grown 結晶は、室温比抵抗値約 7000 Ω cm を示し、1)の方法で作製した doped-(C4di)SnI₄ 結晶では伝導挙動に大きな変化は観測されなかったのに対し、2)の方法でモノカチオン C₃H₇NH³⁺ を添加して作製した doped-(C4di)SnI₄ 結晶では、室温比抵抗値が最大 2 桁程度低下し、100 K 以下まで金属的な温度依存性が観測された。したがって、1)の方法ではなく、2)の方法においてドーピング濃度が増加したことによる低抵抗化が観測されたことから、カチオン欠損促進の導入がドーピング量の向上に効果的であることが見出された。

(C4di)SnI₄ は、250 K 付近で C2/c から P2₁/c へと構造が変化するが、Sn-I 骨格の原子座標を用いたバンド計算結果によると、転移の前後におけるバンドパラメータに大きな変化は見られなかった(価電子帯のバンド幅は約 3.7 eV、バンドギャップは約 1.7 eV から約 1.8 eV に変化)。また、低温で熱活性型の温度変化をすることから、 $\sigma(T) / \sigma(295 \text{ K}) = AT^{\alpha} \exp(-E_a / kT)$ の式を用いてアクセプタ準位までのエネルギーを求めたところ、as-grown 結晶の活性化エネルギーは約 0.015 eV、doped 結晶では約 0.01 eV であり(Fig. 4)、大きな差は見られなかった。このことから、as-grown 結晶で形成されているアクセプタ準位とドーピングによって新たに形成されたアクセプタ準位が本質的に異なることが示唆される。

現在、(C5di)SnI₄ へのカチオン欠損促進の導入も含めたドーピング実験を進めており、これらも併せて報告する予定である。

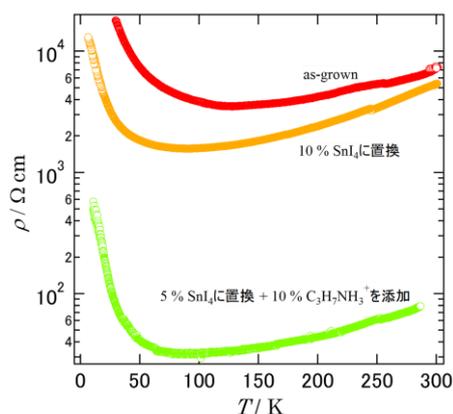


Fig. 3 (C4di)SnI₄ の比抵抗の温度依存性

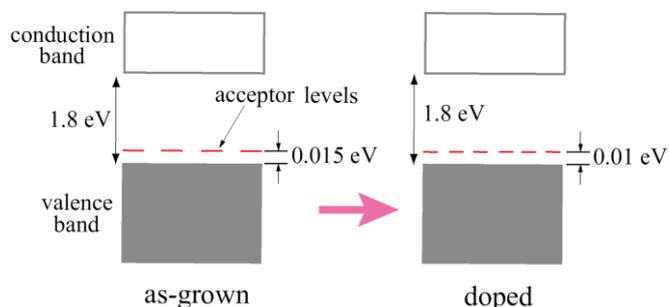


Fig. 4 (C4di)SnI₄ の電子構造の模式図

- [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)