

## 臭化スズ系有機・無機ハイブリッド半導体の構造と物性

(北大院理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 北大院総化<sup>3</sup>)

○長谷川裕之<sup>1,2</sup>, 工藤勇<sup>3</sup>, 高橋由香利<sup>1</sup>, 高橋幸裕<sup>1,2</sup>, 稲辺保<sup>1,2</sup>

これまでの研究で我々はヨウ化鉛、ヨウ化スズを無機層とし、種々の有機層を持つ層状ペロブスカイト型化合物（図1）を作製し、自発的ドーピングによる高伝導性を示す結晶や合金化による整流効果を示す結晶などユニークな物性を持つ有機・無機ハイブリッド半導体を生み出してきた<sup>1,2</sup>。この層状ペロブスカイト型化合物は有機カチオン成分のみならず、無機層の構成原子を他の元素で置換することによってバンドギャップや電子構造を調節可能であり、その設計指針を明らかにすることは近年研究が盛んな太陽電池や電界効果トランジスタ等の応用面で重要である。

本研究では、無機層のハロゲン交換による電子構造への効果を検討するため、臭化スズ系材料による有機・無機層状ペロブスカイト型化合物の合成と物性評価を行った。

有機層を構成する有機アンモニウム臭化物は対応するアミン(フェネチルアミン及びアルキルアミン( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ( $n=2\sim 9$ )))と臭化水素との反応で合成した。これと予め昇華精製した臭化スズ(II)とを化学量論比で混合し、エタノール、またはアセトニトリル中で加熱溶解させ、徐冷することで結晶を得た。フェネチルアンモニウム、及び $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ ( $n=2\sim 6$ )についてはエタノール中で黄色透明の板状結晶が成長した。

今回作製した結晶もヨウ化スズ系材料同様、有機溶媒中で直接結晶化することが可能であり、デバイス作製上有利な特徴を持つ。フェネチルアンモニウム (PEA) 臭化物と臭化スズ(II)とのエタノール中での結晶作製からは $\text{SnBr}_6$ 八面体がシート状に一層並ぶことによって無機層を構成し、その層間にPEA分子が挿入された結晶（図2）が得られた。

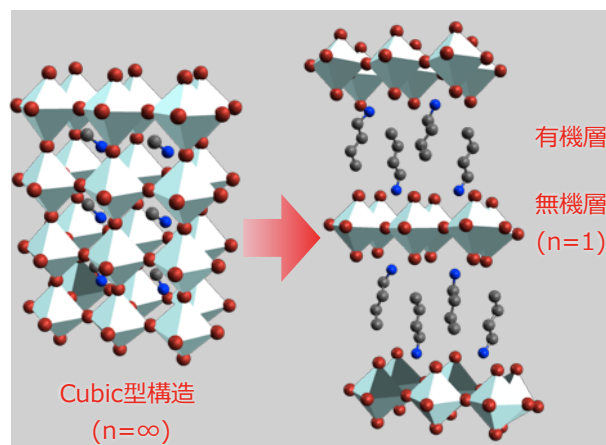


図1：Cubic型および層状ペロブスカイト構造

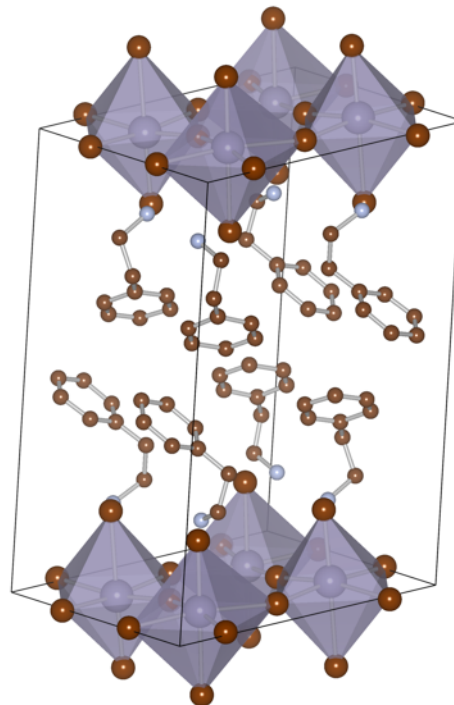


図2：(PEA)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>の結晶構造

Triclinic P-1

$a=11.5264(7)$ ,  $b=11.6341(6)$ ,  $c=17.510(1)$

$\alpha=80.448(2)$ ,  $\beta=74.634(2)$ ,  $\gamma=89.953(2)$

$V=2230.5(3)$ ,  $R_1=0.0891$ , Temp. 21.0°C

この結晶は既に報告されたPEA-ヨウ化スズ結晶<sup>3)</sup>とは異なり、三斜晶系の構造を持つ。組成式 $\text{SnBr}_4^{2-}$ で表される無機層は $\text{SnBr}_6$ 八面体の頂点を共有して平面上に1層並べた構造を持つ。しかし、この八面体配列は理想的なペロブスカイト構造からは歪んでおり、面内で回転し、傾いた配列となっている(図3)。ヨウ化スズ系と比べると、この傾きが二種存在することと、2つの層で八面体配列の周期のずれが異なることによって、別の結晶系に至っている。

この結晶中の有機カチオンは閉殻であり、フェルミ準位近傍の電子構造には寄与しないと考えられることから、価電子帯、伝導帯の電子構造については無機層の構造を考慮することで見積もることができる。拡張ヒュッケル法により計算されたこの結晶のバンド構造はワイドギャップ半導体であった。これは実際拡散反射スペクトルから求められたバンドギャップ(2.52eV)ともよく一致している。この値は以前に報告した(PEA)<sub>2</sub>-ヨウ化スズの値(1.48 eV)<sup>2)</sup>より大きく、ヨウ化鉛系(2.57eV)<sup>4)</sup>に近い値であった。ヨウ化スズ系のバンド構造と比較すると、伝導帯の下端は僅かに上昇している一方、価電子帯の上端はより低下しており、このためバンドギャップが増加している。ヨウ化スズ系では自発的なホールドーピングが起こり、室温比抵抗が40Ω・cmと低いが、臭化スズ系では室温比抵抗が10<sup>7</sup>Ω・cm以上であり、ヨウ化スズ系のように価電子帯の直上にアクセプタ準位が形成されている様子は見られていない。しかし価電子帯の幅は両者でほとんど変わらないことから、ドーピングによって伝導度を向上させることは可能と考えられる。

これらの臭化スズ系有機-無機層状ペロブスカイト結晶作製の詳細、及び構造と特性について報告する予定である。

本研究は科学技術振興機構CREST「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」研究領域によってサポートされている。

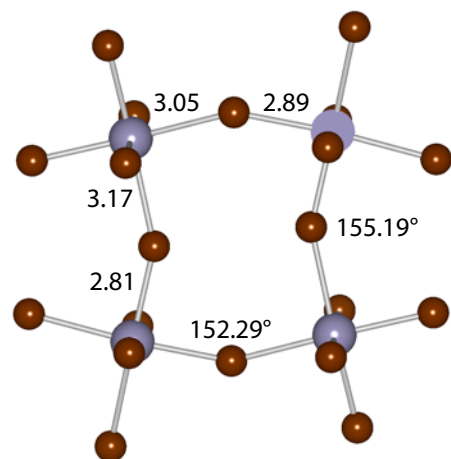


図3 : (PEA)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>結晶中の無機層の構造

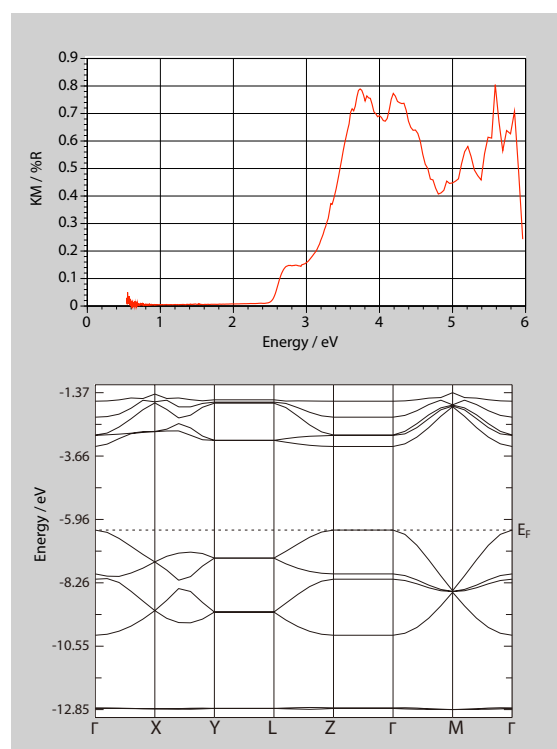


図4 : (Phenethylammonium)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>の拡散反射スペクトルとバンド構造

- 1) Y. Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, *Dalton Trans.*, 40, 5563 (2011).
- 2) Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, 19, 6312 (2007).
- 3) G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, M.-H. Whangbo, *Solid State Commun.*, 91, 695 (1994).
- 4) T. Ishihara, *J. Luminescence*, 60-61, 269 (1994).