

## (Pb,Sn)-I 系層状ペロブスカイト型化合物の電子機能開拓

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) ○工藤 勇<sup>1</sup>, 高橋 由香利<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>2,3</sup>,  
長谷川 裕之<sup>2,3</sup>, 稲辺 保<sup>2,3</sup>

## [序]

$(\text{RNH}_3)_2\text{AX}_4$  (R: アルキル基等、A: Pb、Sn など 2 価の金属、X: ハロゲン) で表される有機無機複合ペロブスカイト型化合物は、絶縁性の有機層( $\text{RNH}_3^+$ )と無機半導体層( $\text{AX}_4$ )が交互に積層した構造を自己組織的に形成している(Fig.1)。電気伝導性や発光など多様な特性を持ち、溶液中で作製可能であることからこの物質は半導体材料としての応用が期待されているが大気中で不安定である。一方絶縁性であるが Sn-I 系と同形結晶を与える Pb-I 系は大気中で安定であり、Sn-I 系と任意の組成の混晶  $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$  を形成する。この混晶は Pb、Sn の組成が異なるドメインを形成し、Pb と Sn の仕込み率を変えることで、Sn-I 系の持つ電気伝導性と Pb-I 系の持つ大気安定性を併せ持つことのできる物質である。

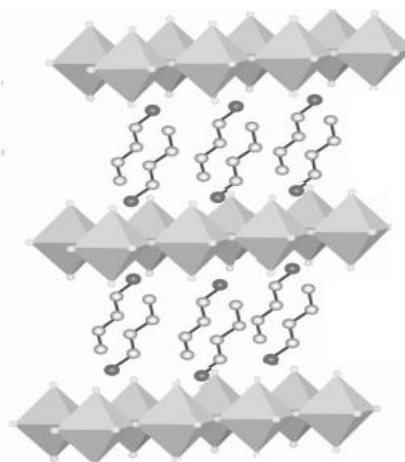


Fig.1 有機無機複合層状ペロブスカイト

そこで本研究では、この物質を有機無機複合半導体群として応用することを目的とし、Pb、Sn の

仕込み率を様々に変化させた混晶の組成分布や電子構造を明らかにし、この混晶系を用いて、薄膜化 FET への応用を試みた。

## [実験結果・考察]

## ① 結晶作製・電気伝導度測定

結晶は蒸留により溶媒であるヨウ化水素酸を精製した後、これに化学量論比の原料を溶かした溶液を徐冷することにより得た。有機カチオンとして PEA (phenylethylammonium) を使用し、合成の際に原料となる  $\text{PbI}_2$  と  $\text{SnI}_2$  の仕込み率を変えて作製した。得られた結晶は Pb 仕込み率 100% ではオレンジ色、Pb50% では赤紫色、Pb0% では赤黒色と色の異なる結晶が得られた。また実際の組成を調べるために ICP により組成分析を行ったところ個々の結晶による差はほとんどなかったが、仕込み率と多少の差があることが分かった。

次に得られた結晶について、直流 2 端子法、4 端子法により比抵抗を測定し、温度依存性を調べた。室温での比抵抗値は Pb70% では  $1.2\text{M } \Omega\text{cm}$ 、Pb20% では  $77 \Omega\text{cm}$  と比抵抗値は仕込み率によって変化していることが分かった。Pb70% ~ 40% までは温度低下に伴い抵抗値が上昇する半

導体的な挙動が得られたが、Pb30%,20%において 300 K ~250 K 付近で抵抗値が減少する見掛け上金属的な挙動が得られた。これはエネルギーギャップが小さい時、キャリア数と mobility の温度変化の寄与が変化するために擬似的な金属挙動が輸送特性に表れているためであり、Sn-I 系ペロブスカイトでは、価電子帯付近に少量のアクセプター準位が自発的に形成されていることが明らかになっている。活性化エネルギーを求めると Pb 含有率増加に伴い増加しているが、バンドギャップの値

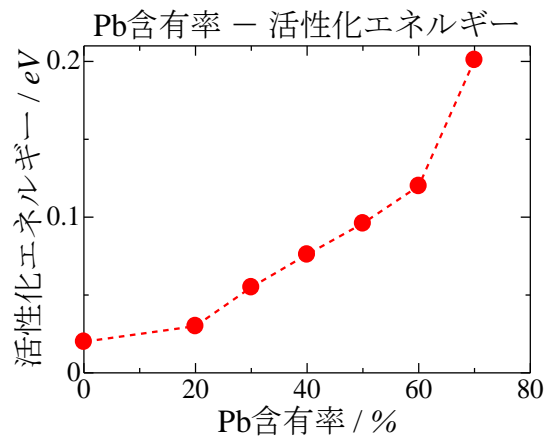


Fig.2 活性化エネルギー

(Pb100% : 2.62 eV, Sn100% : 1.48 eV)に比べるとかなり小さく、本混晶においてもこのアクセプター準位によって導電特性が支配されていると考えられ、Pb 含有率によって電子構造の調節が可能であることが示唆された(Fig.2)。更に各割合での測定では整流作用が得られた。EPMAの結果から本混晶は Pb - rich なドメインと Pb - poor なドメインが存在することが明らかとなっている。これらが結晶内で擬似的な半導体接合をすることでこのような特性が得られると考えられる。

## ② FET 作製

この混晶系を用いて FET 作製を試みた。デバイスは厚さ 500nm の絶縁体 SiO<sub>2</sub> 基板上に、数百 μm のギャップの電極をカーボンペーストで作製し、これをソース・ドレイン電極とした。ここにあらかじめ有機溶媒に混晶を溶かした溶液を使用したキャスト法により薄膜化させ FET 作製を行った。Pb80%の混晶について基板の条件を親水性・疎水性と変化させて FET 伝達特性を検討すると、親水性では V<sub>SD</sub> = 50 V で移動度 1.0×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、on/off 比が 280 で p 型特性を示した。しかし疎水性ではほとんど機能していなかった。これは基板の条件による結晶のネットワーク形成の差であると考えられる。

またキャスト法では均一な膜を作製するのが困難であったため、直接基板上に結晶膜を作製しデバイス作製を行った。結晶の作製は徐冷法と同様に、原料を混合させた 75°C のヨウ化水素酸溶液を基板上に滴下し、結晶析出を試みた。なお作製した結晶は Pb40%のものである。作製した基板で FET 伝達特性を検討すると、p 型を示し、移動度は 8.0×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>

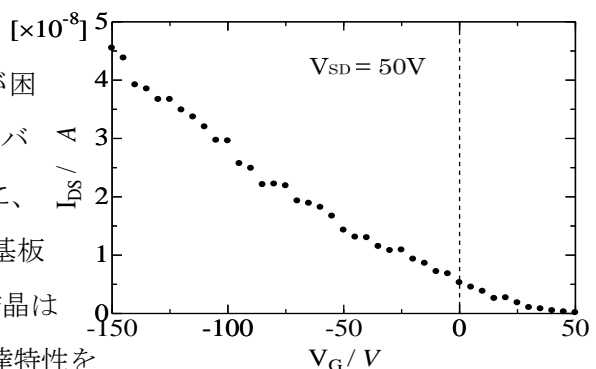


Fig.3 基板上作製結晶 FET 伝達特性

V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、on/off 比は 400 となり、キャスト法よりも性能の向上が認められた。

以上のことから本物質は有機溶媒で塗布可能であり、また直接基板上に結晶膜の作製が可能であることから、大面積デバイスへの応用が期待される。