

有機・無機複合立方晶ペロブスカイト: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)
の電子機能と電子構造

(北大院総化¹, 北大院理², JST-CREST³) 大崎 剛¹, 工藤 勇¹,
Giancarlo S. LORENA¹, 長谷川 裕之^{2,3}, 高橋 幸裕^{1,2,3}, 原田 潤^{1,2,3}, 稲辺 保^{1,2,3}

Electronic structure and function of organic-inorganic cubic perovskite:
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

(grad. school of chem. sci. and eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)
Tsuyoshi OSAKI¹, Yu KUDO¹, Giancarlo S. LORENA¹, Hiroyuki HASEGAWA^{2,3}, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2,3}, Jun HARADA^{1,2,3}, Tamotsu INABE^{1,2,3}

ペロブスカイト型化合物は超伝導性、誘電性、磁性等の多岐にわたる性質を有するため、『機能の宝庫』と呼ばれる。これらは構成原子の組み合わせを変えることにより電子構造の制御が比較的容易である。中でも金属ハロゲン化物系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料は無機骨格の構成元素の組み合わせだけでなく、組み合わせる有機分子によっても電子構造や物性を変化させることが可能である。特にヨウ化スズ系ペロブスカイトは無機半導体に匹敵する移動度を持ちながら、可溶性があり加工に有利なため電界効

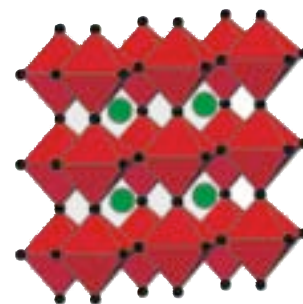


Figure 1. 立方晶ペロブスカイト

果トランジスタや光電変換素子等への応用上重要である。

これまでの研究で、自発的ドーピングにより高伝導性を示すことが知られているSn-I系ペロブスカイトのうち、有機カチオンにフェネチルアンモニウム(PEA)を用いた層状ペロブスカイトではSn原子をPb原子に一部置換することで電子構造を調整でき、また組成領域によっては整流性を示すことが見出されている。これは材料の不均一性、つまり、混晶内に局所的にSnが過剰な部分とPbが過剰な部分が現れることに由来すると考えられている。

本研究ではメチルアンモニウムを有機カチオンと

したヨウ化スズ-ヨウ化鉛[(Pb,Sn)-I]系立方晶ペロブスカイト: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) について合成と組成分析及び物性評価を行い、同様の特異な電子物性が現れるかどうか調べた。

混晶は化学量論比の原料をヨウ化水素酸に溶かし、析出させることで得たが、作製した混晶中のスズと鉛の含有率を正確に調べるため誘導結合高周波プラズマ(ICP)発光分析装置による定量分析を行った。実際の鉛含有率はFigure 2に示すように仕込率(結晶作製時の原料比)よりも低いことが分かったが、同一バッチ内での組成には有意な差異は見られなかったため、同一のバッチであ

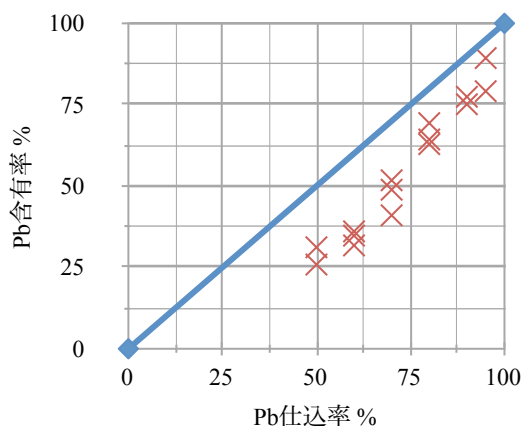


Figure 2. バッチごとのPb含有率のプロット
直線はPb仕込率とPb含有率が一致した場合のもの

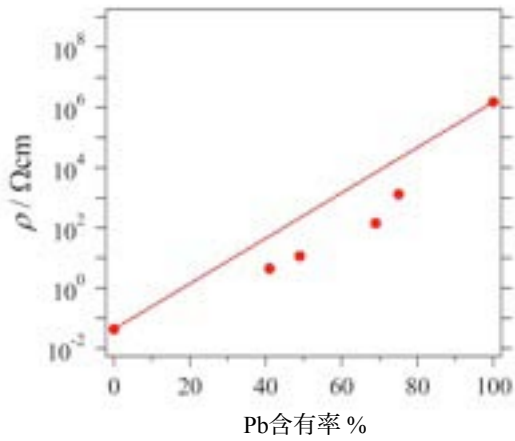


Figure 3. Pb含有率と室温比抵抗

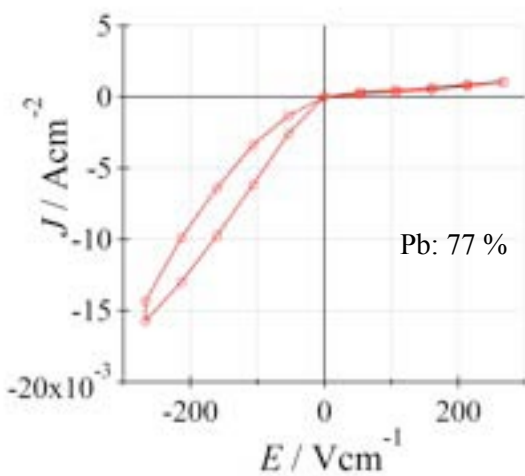


Figure 5. 電流-電圧特性の測定結果

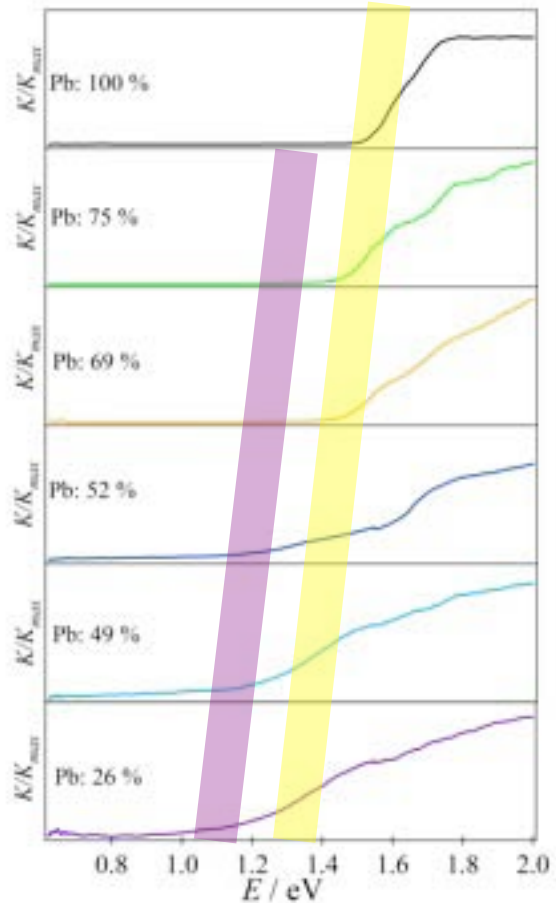


Figure 4. 拡散反射スペクトル
※上からPb含有率の高い順

れば混晶の鉛とスズの含有率を正確に知ることが可能であることが分った。Pb含有率が低くなるのは、ヨウ化水素酸に対するSn-I系とPb-I系の溶解度の違いによるものと考えられる。

組成が明らかになったサンプルについて、比抵抗、拡散反射スペクトル及び電流-電圧特性の測定を行った。Sn100%の結晶は0.4 eVのギャップを持つ半導体のバンド構造であるが、自発的ドーピングにより金属的な導電性を示す。一方、Pb100%の結晶は1.45 eVのより大きなバンドギャップを持ち、 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗を示す。混晶系では、比抵抗値はFigure 3に直線で表すPb含有率に単純に比例した形ではなく、Pb含有率の高い領域から低抵抗化が起きている。このような低抵抗化は層状系でも確認されているが、立方晶系ではPb含有率が高くてもより顕著である。また、拡散反射スペクトルでは、混晶において二種の吸収端が見られた (Figure 4)。これは立方晶ペロブスカイトでも層状ペロブスカイトと同様に、局所的に鉛を多く含む領域とスズを多く含む領域を持った不均一性のある材料であることを示唆している。実際、電流-電圧特性の測定を行ったところ整流性が観測された (Figure 5)。これは鉛が高濃度な領域とスズが高濃度な領域の境界が擬似的な半導体接合となっていると考えれば矛盾なく解釈できる。

本講演ではこれらの結果について詳細に報告する予定である。