

(Pb,Sn)-I 系層状ペロブスカイト型化合物の構造と電子機能

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

工藤 勇¹, 大崎 剛¹, ロレーナ ジーヤンカルロ¹, 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 properties of Alloyed (Pb,Sn)-I Organic-Inorganic Hybrids
(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci. Hokkaido Univ.², JST
CREST³)

Yu Kudo¹, Tsuyoshi Osaki¹, Giancarlo Soriano Lorena¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3},
Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[序]

機能の宝庫であるペロブスカイト型化合物は電子構造の制御が容易で超伝導性や誘電性のような優れた物性を示す機能性材料群として注目されている。特にハロゲン化物ペロブスカイト型化合物は有機溶媒に可溶なことからデバイス作製上有効である。これまでの研究でヨウ化スズ(Sn-I)系ペロブスカイトは自発的ドーピングにより例外的に高伝導性を示すことが明らかとなった^{[1][2]}。なかでもフェネチルアンモニウム(PEA)を有機カチオンとするヨウ化スズ層状ペロブスカイト型化合物では、鉛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(Fig.1)。これまでに、混晶中にPb, Snの組成比の異なるドメインの存在が示唆され、その不均一性に由来すると考えられる整流性が見られた。また、拡散反射スペクトルから鉛とスズの仕込み率を変化させることで電子構造の調節が可能なることを報告した。本講演では、混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の化学的組成の詳細、及び新たな混晶材料の開拓として有機カチオンにシクロヘキセニルエチルアンモニウム(CEA)とシクロペンチルアンモニウム(CPA)を用いた層状ペロブスカイト型化合物の合成について報告する。

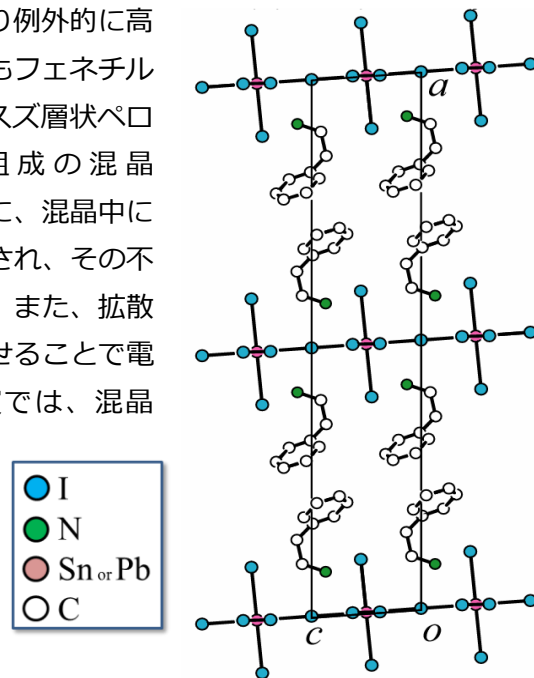


Fig.1 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$

[実験結果・考察]

①フェネチルアンモニウム系混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の組成分析

PEA・I、及び任意の仕込み比のヨウ化鉛とヨウ化スズをヨウ化水素酸に加熱溶解させ、徐冷することによって混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ を作製した。組成分析には誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)装置を用い決定した。結果をTable.1に示すが、Pb仕込み率に対して

Pb仕込み率 (%)	Pb含有率 (%)	Sn含有率 (%)
40	42.15	57.85
50	45.69	54.31
60	68.09	31.91
80	76.69	23.31

Table.1 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の組成分析

Pb 含有率は大幅にはずれていないことが分かる。また増減については、一定の傾向がないことから、試料作製時の秤量誤差等がずれの主な原因と考えられる。いずれのサンプルについても同じバッチ内の複数の結晶についてそれぞれ独立に分析したが、同じバッチでの Pb 含有率については有意な違いは見られなかった。

②新規混晶材料の開発

有機カチオンに CEA 及び CPA を用いた層状ペロブスカイト材料 $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ ^[3] 及び $(\text{CPA})_2\text{SnI}_4$ ^[4] は結晶構造が既に知られており、対となるスズ、または鉛系で同形結晶が得られれば新たな混晶材料の開発が可能となる。有機層に CEA を有する層状ペロブスカイト結晶は、 $\text{CEA}\cdot\text{I}$ を化学量論比でヨウ化スズ又はヨウ化鉛と溶媒中で加熱溶解させ、徐冷することで得ることができた。 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ については、エタノール中で結晶化することで赤色板状結晶として、 $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ についてはアセトン、ニトロメタンの混合溶媒中で橙黄色板状結晶として得ることができた。

作製した結晶について単結晶 X 線結晶構造解析を行ったところ、 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ 及び $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ は三斜晶系で (Fig.2)、Pb、Sn とともに同形で混晶作製が可能であることが分かった。この構造を基に拡張ヒュッケル法によりバンド構造計算を行ったところ、 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ のバンドギャップは約 1.64 eV と見積もられ、拡散反射スペクトルにより求めたバンドギャップと良い一致を示している (Fig.3)。また $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ は拡散反射の結果からバンドギャップは 2.30 eV となった。以上のことから PEA と同様に Pb 系との混晶化によって電子構造の調節が可能であると期待される。

有機層に CPA を有する層状ペロブスカイト材料の開発においても同様に同形の結晶が得られた。これら層状ペロブスカイト材料の混晶作製と構造・物性について議論する予定である。

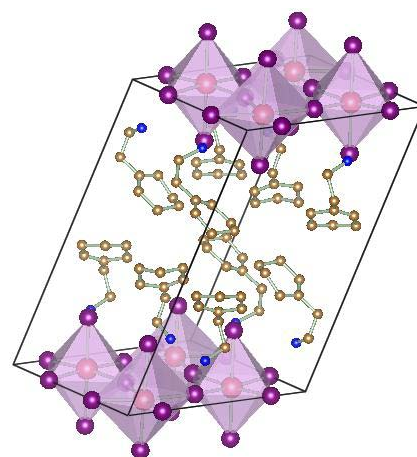


Fig.2 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ の結晶構造

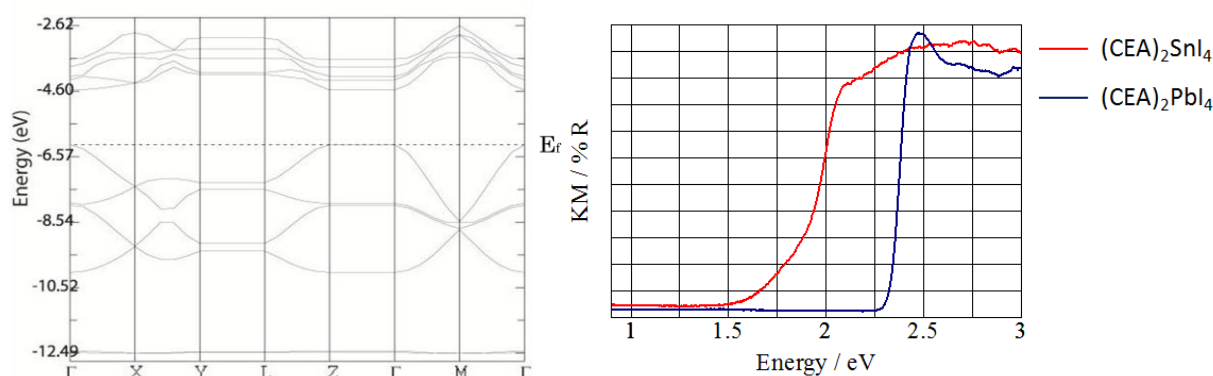


Fig.3 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ のバンド構造と拡散反射スペクトル

[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] David G. Billing, Andreas Lemmerer, *Acta Cryst.*, **C62**, 269 (2006).

[4] 中野 雅之, 北海道大学, 修士論文 (2000)