

ハロゲン化スズペロブスカイト化合物の電子物性

(北大院理¹, JST-CREST², 北大院総化³)

長谷川裕之^{1,2}、大崎剛³、工藤勇³、Giancarlo S. Lorena³、高橋幸裕^{1,2}、原田潤^{1,2}、稲辺保^{1,2}

Electronic Properties of Tin halide perovskite compounds

(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²)

Hiroyuki HASEGAWA^{1,2}, Tsuyoshi, OSAKI¹, Yu KUDO¹, Giancarlo S. LORENA¹, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2}, Jun HARADA^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}

機能の宝庫とも呼ばれるペロブスカイト化合物は、例えば超伝導体や誘電体など、構成元素の置換によって電子構造の制御が容易な化合物である。なかでも金属ハロゲン化物ペロブスカイト (図1) は概ね有機溶媒等に可溶で、デバイス作製等の応用面でも注目されている。これまでに我々は例外的に高伝導性を示すヨウ化スズ系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト化合物について自発的ドーピングが高伝導性の起源であることを明らかにし、また、ヨウ化鉛との混晶化では、組成の不均一性に由来すると考えられる整流効果を報告した^{1),2)}。これらの物性の起源となる材料の設計指針の解明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への応用上重要である。

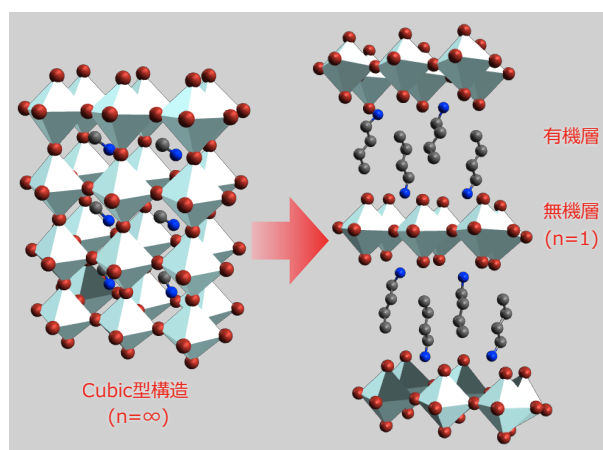


図1: Cubic型および層状ペロブスカイト構造

本研究では、無機層のハロゲン原子の違いによる電子構造への効果を検討するため、ヨウ化スズ系に加え、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。

1. ハロゲン化スズ立方晶ペロブスカイト

対象としたペロブスカイトはメチルアンモニウムハロゲン化スズ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$))である。これらの材料はエタノール中で加熱溶解後、徐冷することで得た。

これまでのバンド構造の研究では、ヨウ化物系のバンドギャップは0.37 eVであり、臭化物系では1.04 eVであることが報告されている^{1),3)}。しかし、ヨウ化物系は自発的ドーピングにより金属的挙動を示し、一方臭化物系は自発的ドーピングの効果はほとんどなく、室温で $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ と電子構造と矛盾しない電子物性を示す。ヨウ化物系、臭化物系それぞれの結晶構造は同形であるため、結晶構造を維持したまま原子をヨウ素に一部置換することが可能であり、ヨウ素置換量を変化させることでバンドギャップの調節と自発的ドーピングが可能になると期待される。そこで、臭化スズ系にヨウ素の添加を試みたところ、結晶構造解析では混晶でも同一の空間群の結晶が得られ、図2のようにヨウ素の添加によって格子の伸長が見られ

た。拡散反射スペクトル測定（図3）ではヨウ素の置換率の増加によるバンドギャップの縮小が観測された。臭素100%の結晶ではバンドギャップは約1eVと見積もられ、バンド計算の結果と一致している。また、ヨウ素16%ではバンドギャップの減少が見られた。更なるヨウ素の置換によってヨウ化スズ系で見られる自発的ドーピングに由来すると考えられる吸収も現れており、臭化スズと比較し高伝導性が期待される。実際電気伝導度はヨウ素の添加によって比抵抗値が下がる傾向が確認されており、ヨウ素の添加によってヨウ化スズ系に見られる自発的ドーピングが起きているものと考えられ、更なる人為的ドーピングも可能になるかもしれない。

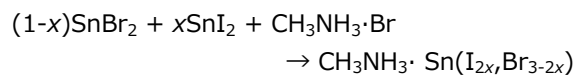
2. ハロゲン化スズ層状ペロブスカイト

前回の報告ではフェネチルアンモニウム（PEA）を有機カチオンとする臭化スズ層状ペロブスカイト材料の合成と構造について報告した。

自発的ドーピングによる高導電性については、立方晶ペロブスカイトにおいてホール効果測定によりキャリア数が見積もられ、電子特性と矛盾ない結果を報告した⁴⁾。今回、立方晶より単結晶が不安定なヨウ化スズ系層状ペロブスカイトにおけるキャリア数見積もりの試みについても報告する予定である。

これらのハロゲン化スズ系有機-無機層状ペロブスカイト材料の開発、及び構造と電子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。



ハロゲン原子に対するヨウ素原子の割合 (2x/3)	0%	16%	33%	50%	100%
a軸長	5.901(1)	5.959(0)	6.092(1)	6.094(1)	6.243(1)

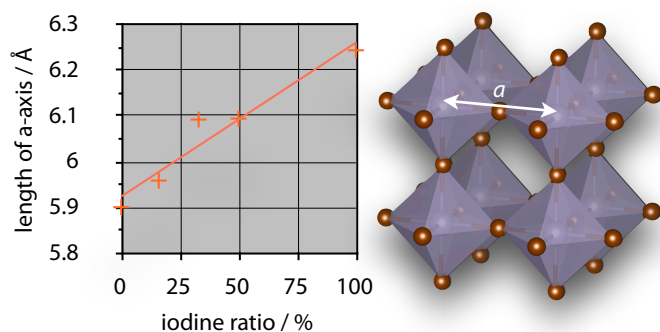


図2：臭化スズ立方晶ペロブスカイトへのヨウ素添加による格子定数の変化

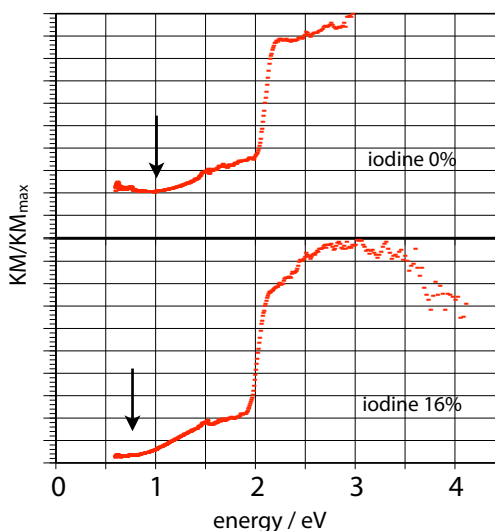


図3：臭化スズ立方晶ペロブスカイトへのヨウ素添加による拡散反射スペクトルの変化

- 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) F. Chiarella, et. al., *Phys. Rev. B.*, 2008, 77, 045129.
- 4) 高橋由香利 分子科学討論会2011 2C02 (2011).