

有機・無機複合ペロブスカイトの電子特性と プリンティングエレクトロニクス

(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, ロレーナ ジーヤンカルロ³,
高橋 幸裕^{1,2}, 原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Printing electronics and electronic properties of
organic-inorganic hybrid perovskites

(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²)

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

ペロブスカイト化合物は機能の宝庫とも呼ばれ、超伝導体や誘電体など、構成元素の組み換えによって容易に電子構造の制御が可能な特徴を持つ。なかでも金属ハロゲン化物ペロブスカイトはその有機溶媒への可溶性から、デバイス作製等の応用面でも有利である。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、ホール効果測定によって電子構造がドーピングされた半導体であることを示した^{1),2),3)}。このような物性の起源となる材料の設計指針を解明することは、学術面だけでなく、近年研究開発が盛んな太陽電池や電界効果トランジスタ(FET)等に見られるように、応用上でも重要である。

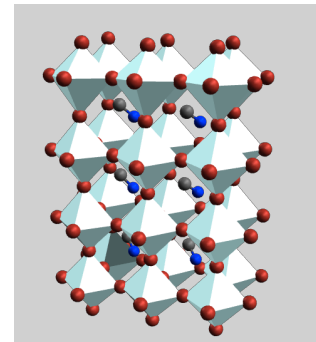


図1：立方晶ペロブスカイト構造

今回、我々はこれらの金属ハロゲン化物ペロブスカイトにおいて、構成成分の置換による電子構造や特性への効果を調べるとともに、溶液プロセスによって実際にデバイスを作製し、FETを中心としたデバイス特性の評価を試みた。

1. ハロゲン置換立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{SnI}_{3x}\text{Br}_{3(1-x)}$

本材料系では、ヨウ化スズ系ペロブスカイト中のヨウ素の臭素への置換による電子構造、電子特性への効果を調べた。また、キャリアドーピングの可能性を検討するため、価数の異なるスズ(IV)原子の導入も試みた。

異なるハロゲン原子の導入は SnBr_2 , SnI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{I}$ を化学量論比で混合することで行った。一方、スズ(IV)原子の導入は SnBr_2 , SnBr_4 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{Br}$ を化学量論比で混合した。いずれも原料の入ったフラスコにエタノールを添加し加熱溶解後、徐冷することでブロック状単結晶を得た。

これまでの研究で臭化物、ヨウ化物ともに明確にバンドギャップを有する半導体であることをバンド構造計算並びに拡散反射スペクトルから確認した^{2),3),4)}。図2に室温比抵抗値のヨウ素含有量依存性を示す。臭素100%の結晶では $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高い比抵抗値を示し、電子構造と矛盾しない電子物性を示す。ところがヨウ素の割合の増加に伴い比抵抗値は減少し、高伝導化した。先に述べた通り、ヨウ素100%の結晶では自発的ドーピングにより金属

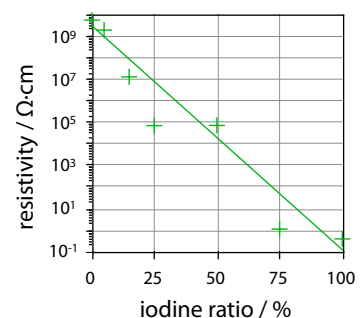


図2：室温比抵抗のヨウ素含有量依存性

的電気伝導挙動を示すことから、ヨウ素含有量の増加とともに自発的キャリアドーピング効果が現れることが示唆される。

一方、スズ(IV)原子の導入は SnBr_4 , SnBr_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Br}$ を化学量論比で混合することで行った。得られたブロック状単結晶の電気伝導度を測定したところ、こちらでも高伝導化することが分かり、臭化スズ系においても化学的にキャリアドーピングが可能であることを見出した。

2. 金属置換立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$

本材料系では、ヨウ化スズ系ペロブスカイト中のスズの鉛への置換による電子構造、電子特性への効果を調べた。

混晶($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$)はヨウ化水素酸もしくは有機溶媒中で化学量論比の原料を加熱溶解し、徐冷することで得た。Sn-Pb含有率についてはICP原子発光分光法で決定した。

ヨウ化鉛系ペロブスカイトは広いバンドギャップを持つ絶縁体であることが知られている。拡散反射スペクトルからは、今回の立方晶の混晶が以前に報告した層状ペロブスカイトの混晶と同様にSn-richな領域とPb-richな領域を持つ不均一な材料系であることが示唆された。また、室温比抵抗測定ではスズの導入の効果以上に低抵抗化している領域がみられ(図3)。これは拡散反射の結果を支持する結果を得た。

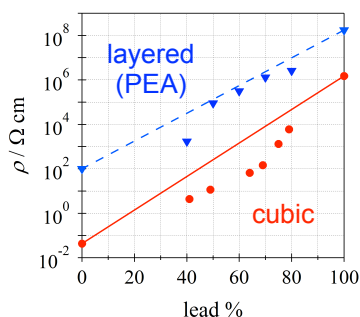


図3：室温比抵抗の鉛含有量依存性比較のため、以前報告した層状ペロブスカイトの結果(青)も示す。

3. マテリアルプリンタによるデバイス作製

今回作製したデバイスは電極も含め、Fujifilm Dimatix製DMP-2831マテリアルプリンタを用い全工程を大気中で行った。電極には金、銀および酸化インジウムスズ(ITO)ナノインクを用い、シリコン基板上に電極パターンを印刷後焼結し、ギャップ部分(50 μm)のみにペロブスカイト溶液を印刷した(図4)。大気中で不安定なヨウ化スズペロブスカイトについては不活性雰囲気下でインクタンクに充填し、印刷後直ちに測定に用いた。

ヨウ化スズペロブスカイトを用いたFETではゲート電圧によって電流値が変調する電界効果が見られ、弱いp型の特性を示した(図5)。先に述べた通り、この材料においては自発的ドーピングによってキャリアが発生しており、このことが電界効果を弱くしている一因と考えられる。

これらのハロゲン化スズ系有機-無機ペロブスカイト材料及び印刷デバイスの電子特性の詳細に加え、ハロゲン化銅ペロブスカイトの開発と物性についても併せて報告する予定である。

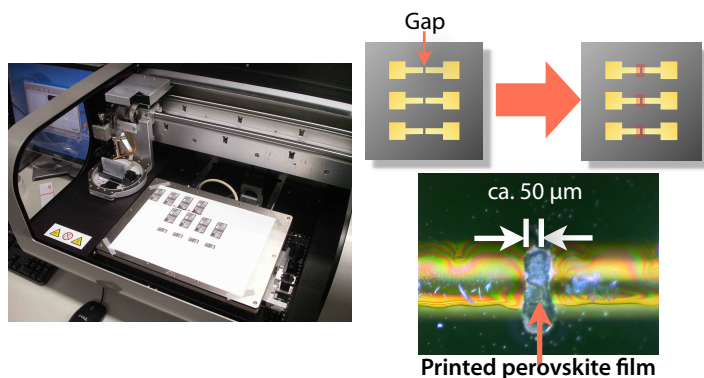


図4：マテリアルプリンタによるペロブスカイト薄膜の作製

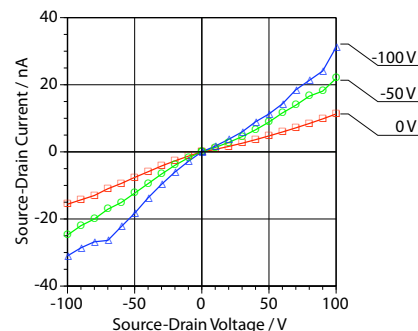


図5：ヨウ化スズペロブスカイトによるプリンティングFETの出力特性

1) Yukari Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Yukihiro Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, *Dalton Trans.* 40, 5563 (2011).

2) Yukari Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.* 19, 6312 (2007).

3) Yukari Takahashi, H. Hasegawa, Yukihiro Takahashi, T. Inabe, *J. Solid State Chem.* 205, 39 (2013).

4) 長谷川 裕之, 稲辺 保 他 分子科学討論会2012.