

可溶性有機・無機複合ペロブスカイトのデバイス化と電子特性

Device fabrication and electrical characteristics of organic-inorganic hybrid perovskites

北大院理¹・北大院総化²・JST-CREST³○長谷川 裕之^{1,3}, 大崎 剛², ロレーナ ジーヤンカルロ², 高橋 幸裕^{1,2,3},
原田 潤^{1,2,3}, 稲辺 保^{1,2,3}(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²) ○Hiroyuki HASEGAWA^{1,2}, Tsuyoshi OSAKI¹,
Giancarlo S. LORENA¹, Yukihiko TAKAHASHI^{1,2}, Jun HARADA^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}
hhase@sci.hokudai.ac.jp, inabe@sci.hokudai.ac.jp

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最近色素増感太陽電池への適用で注目されている¹。これらの材料は有機溶媒等に可溶なものもあり、溶液プロセスなどデバイス作製上の利点を持つ。本研究では、臭化スズ系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト化合物をベースに、二種の化学的ドーピングによる電子構造、電子特性への効果を調べ、所望のデバイスに最適な特性を持つ材料を設計する指針を検討した。1つは臭化スズ系ペロブスカイト中のハロゲン原子の置換、他方は価数の異なるスズ(IV)原子の導入である。

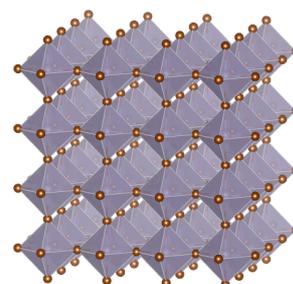


図 1：立方晶ペロブスカイト構造
(有機カチオンは省略)

ハロゲン原子の置換では、これまでの研究でヨウ化物系のバンドギャップは0.4 eV程度であり、臭化物系では1.0 eV程度であることが分かっている。しかし、ヨウ化物系は自発的ドーピングにより金属的電気伝導挙動を示し、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。異なるハロゲン原子の導入は SnBr_2 , SnI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-I}$ を化学量論比で混合することで行い、最終的にブロック状単結晶を得た。拡散反射スペクトルの結果からはヨウ素の添加に伴いバンドギャップが縮小する結果が得られ、ヨウ素の添加によるバンドギャップ調節が可能であることが分かった。室温比抵抗値はヨウ素含有量の増加とともに低下し、ヨウ素の自発的キャリアドーピングによる高伝導化を示唆する結果が得られた(図2)。

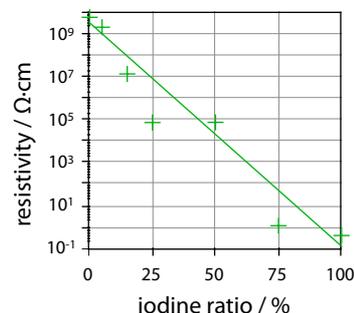


図 2：室温比抵抗のヨウ素含有量依存性

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。

これらの材料はエタノールなどの汎用有機溶媒に可溶である。そこで、この材料のデバイス構造の作製と評価を試みた。作製にはマテリアルプリンタによる印刷法を用いた。電極材ナノインクをシリコン基板上に塗布し、焼結後、上記ペロブスカイトのエタノール溶液を印刷することによって薄膜トランジスタ構造が得られた。ヨウ素100%の薄膜では弱いp型の特性を示した。

これらの結晶の電子特性並びにデバイス作製の試みについて議論する予定である。

References

- 1) M. M. Lee, T. Miyasaka, et. al. *Science*, 2012, 338, 643; I. Chung, et. al., *Nature*, 2012, 485, 486.
- 2) Y. Takahashi, T. Inabe, et. al., *Dalton Trans.*, 40, 5563 (2011).