

Arylene diimide 分子と低次元鉛ハライド錯体からなる

有機・無機複合結晶の合成と物性

(東北大院理*) ○井口 弘章*, 高石 慎也*, 宮坂 等*, 山下 正廣*

【序】

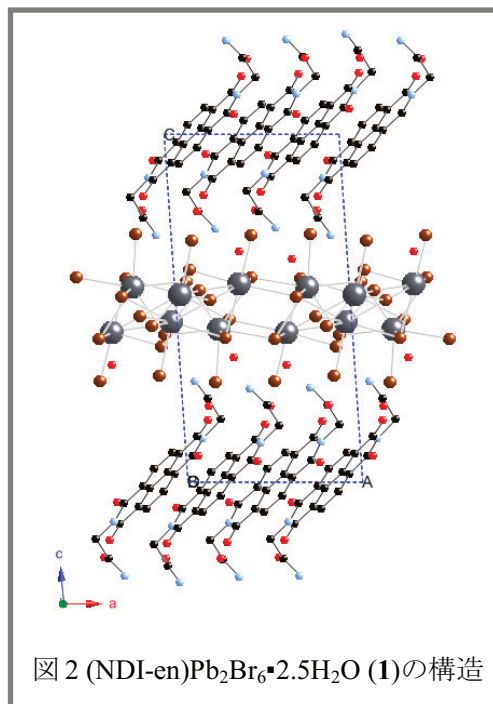
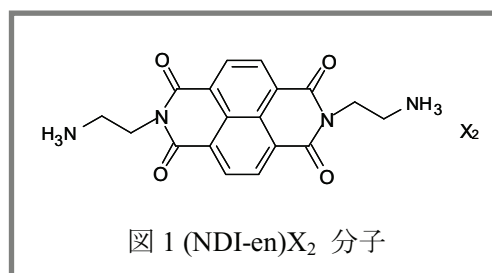
有機アンモニウムイオンをカウンターカチオンに有する鉛ハライド錯体は、カウンターカチオンのサイズや価数に応じて、0次元構造 $(\text{RNH}_3)_4\text{PbX}_6$ から三次元構造 $(\text{RNH}_3)\text{PbX}_3$ まで多様な構造をとることが知られている。中でも二次元構造は、有機・無機複合層状ペロブスカイト化合物 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4$ として、その分子レベルでの周期構造に由来する理想的な量子井戸構造が注目されてきた。しかしながら、強い励起子吸収スペクトルの観測には成功しているものの、有機層 (有機アンモニウムイオン) の機能化による新奇物性の発現の報告例は少なく、無機層の励起子エネルギーが有機層の分子に移動して発光した例が知られている程度である。

【目的】

本研究では、鉛ハライド錯体が p 型半導体として動作する可能性があることに着目し、有機層に n 型半導体として知られているナフタレンテトラカルボン酸ジイミド (NDI) の誘導体である、*N,N'*-Bis(aminoethyl)-1,8:4,5-naphthalenetetracarboxylicdiimide (NDI-en (図 1)) を導入し、p 型半導体と n 型半導体が分子レベルで層状に積層した結晶の作製と、そのバンド構造に由来する特異な物性の発現を目的とした。

【結果】

原料を熱水に溶かして水溶液とした後、溶媒の自然蒸発または種々の貧溶媒の拡散によって、組成の異なる 3 種類の結晶 $(\text{NDI-en})\text{Pb}_2\text{Br}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $(\text{NDI-en})\text{PbBr}_4$ (2)、 $(\text{NDI-en})_2\text{PbBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3) を得た。このうち 1 は、一般的な有機・無機複合層状ペロブスカイト構造ではなかったが、有機層と無機層が交互に層状に積層し、有機層の NDI-en 分子間に π - π スタックが存在し、高い移動度が期待されることがわかった。また、2 は組成式は一般的な有機・無機複合層状ペロブスカイト構造と等しいが、層状構造ではなく、鉛ハライ



ド錯体、NDI-en 分子ともに一次元構造を有していた。NDI-en 分子間には π - π スタックが存在しており、n 型半導体として動作する可能性がある。

一方、**3** は一個の Br⁻イオンで PbBr₄ 錯体が架橋された一次元構造を有しており、電気抵抗率は室温で 0.25 Ω cm 程度と小さく、高い伝導性を有していた (図 4)。Pb イオンは 2 価として電荷のバランスを考慮すると、NDI-en 分子 1 分子あたり 0.5 電子還元された状態となり、NDI-en 分子はアニオンラジカルとなっていることが示唆された。実際に室温における ESR スペクトルからはラジカルに由来すると考えられる鋭いスペクトルが得られた。また、UV-Vis スペクトルにおいてアニオンラジカルに由来すると考えられる吸収が観測されたことから、アニオンラジカルの存在が裏付けられた。NDI のアニオンラジカルはこれまで溶液系では研究されていたが、単結晶では報告例がなく、**3** は単結晶中に NDI のアニオンラジカルを有する初めての例である。

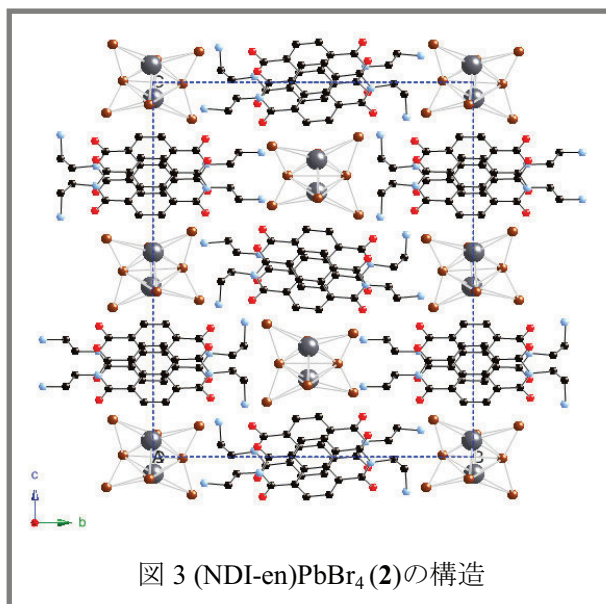


図 3 (NDI-en)PbBr₄ (**2**)の構造

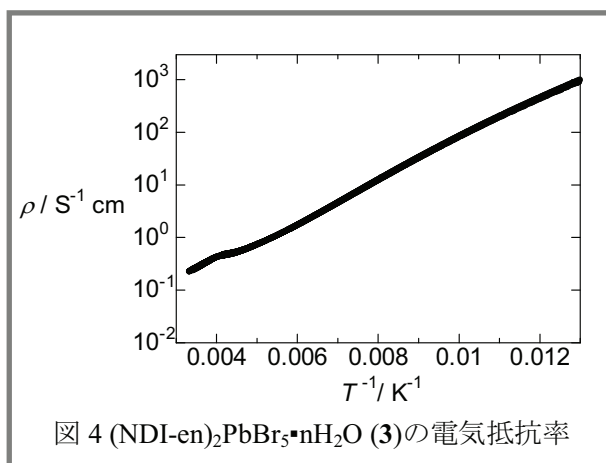


図 4 (NDI-en)₂PbBr₅·nH₂O (**3**)の電気抵抗率

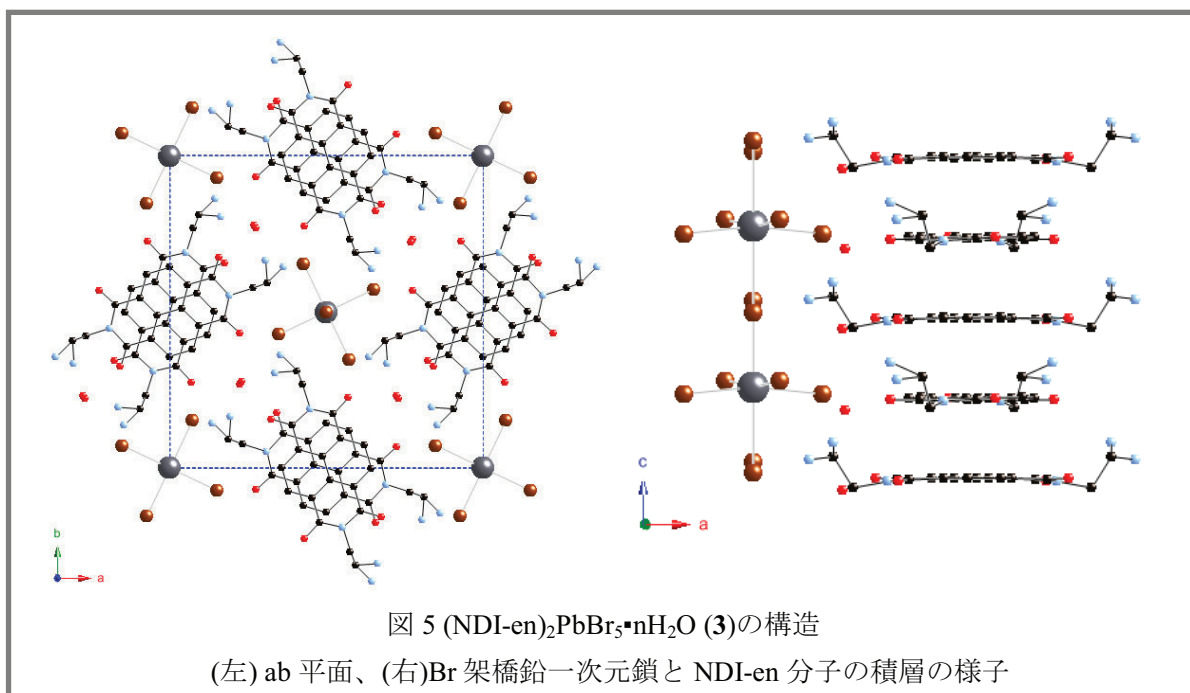


図 5 (NDI-en)₂PbBr₅·nH₂O (**3**)の構造

(左) ab 平面、(右)Br 架橋鉛一次元鎖と NDI-en 分子の積層の様子