

## キラルアンモニウムを用いた層状ハロゲン化金属ペロブスカイトの結晶構造と誘電応答

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研

○高橋正樹<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

### Crystal Structures and Dielectric Responses of Layered Metal-Halide Perovskite Including Chiral Ammonium

○Masaki Takahashi<sup>1</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

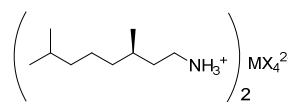
<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan.

**【Abstract】** Organic-inorganic hybrid materials can possess both the flexible organic and rigid inorganic structural frameworks, whose physical properties can be controlled by chemical modifications with a wide range of combination between inorganic metals and organic cations. Especially in, a few two-dimensional layered perovskite crystals showed the ferroelectricity due to the order-disorder type phase transition of the rotational motion of ammonium cations <sup>[1]</sup>. Herein, we focused on chiral ammonium cations for realizing uni-directional molecular rotation in solids. The layered perovskite crystals of *bis*(*R*-3,7-dimethyloctylammonium)[MX<sub>4</sub>] (**1**; M = Cu, X = Cl, **2**; M = Cu, X = Br, **3**; M = Pb, X = Cl), appeared thermal anomaly around 330-420 K in the DSC measurements. PXRD measurements of these crystals revealed the formation of two-dimensional metal-halide perovskite layers. Dielectric responses of compressed pellets **2** and **3** showed the enhancement, whereas the temperature-dependent PXRD revealed structural change around the phase transition.

**【序】** 有機-無機ハイブリッド材料は、柔軟な有機材料と剛直な無機材料の両方の特性を合わせ持ち、その構造と物性は多様な有機および無機部位の組み合わせにより制御可能である。例えば、有機アンモニウムとハロゲン化金属から成る分子性結晶では、1~3次元の多様なペロブスカイト構造を形成する。中でも、2次元層状ペロブスカイト結晶は、層状 MX<sub>6</sub> が形成する空孔に有機アンモニウムが静電的に結合し、有機アンモニウムの分子回転運動を伴う秩序-無秩序型相転移による強誘電性が報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、未だその実現が困難である一方向分子回転運動を目指し、回転子としてキラル有機アンモニウムである(*R*)-3,7-ジメチルオクチルアンモニウムを導入した2次元ペロブスカイト構造を有する分子性結晶を作製し、その結晶構造および誘電応答を評価した。

**【実験】** 結晶 **1-3** は、ハロゲン化アンモニウムおよびハロゲン化金属を濃ハロゲン化水素酸溶液中で加熱溶解させ、自然放冷することにより成長させた。得られた結晶の相転移挙動は、DSC 測定および温度可変PXRD 測定から評価した。結晶 **1-3** の構造変化と誘電応答の温度依存性は、粉末試料を加圧成形したペレット試料を用いて温度可変インピーダンス測定から行った。



**1** M = Cu, X = Cl  
**2** M = Cu, X = Br  
**3** M = Pb, X = Cl

**Fig. 1** Structures of **1-3**.

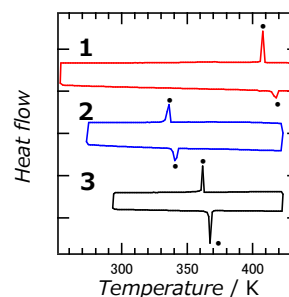
**【結果・考察】**DSC 測定から、結晶 **1-3** は全て 330-420 K の範囲で可逆な相転移を示し、低温相 (LTP) および高温相 (HTP) が存在した (Fig. 2)。結晶 **1-3** の分子配列様式を調べるために PXRD 測定を行った。結晶構造は、直鎖の有機アンモニウムを導入した  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+)_2[\text{CuCl}_4]^-$  (**4**) の PXRD パターン<sup>[2]</sup>と比較することで同定した (Fig 3)。結晶 **1-3** の PXRD パターンは、結晶 **4** と類似していることから、結晶 **4** と類似の 2 次元のペロブスカイト構造の形成が示唆された。相転移の前後における構造変化を調べるために温度可変 PXRD 測定を行った (Fig. 4)。相転移前後において、PXRD パターンに大きな変化は見られなかったことから、相転移前後でパッキング構造の大きな変化を伴う構造相転移は生じていないと考えられる。一方、回折角 15 から 40° の幾つかピークが LTP から HTP への相転移で消失し、対称性の増加が確認された。結果、HTP では有機アンモニウムの熱励起による分子運動が生じ、構造の平均化による対称性の増加が生じたと考えられる。

相転移に伴う誘電応答の変化は、インピーダンス測定から評価した。**2** および **3** では、相転移温度付近で温度上昇に伴い誘電率の実部が増加した (Fig. 5)。典型的な強誘電体では、相転移温度付近で強誘電体—常誘電体相転移に伴う誘電異常が出現する。結晶 **2** および **3** では、双極子モーメントの変化を伴う分子運動が誘電異常を発現させたと考えられる。

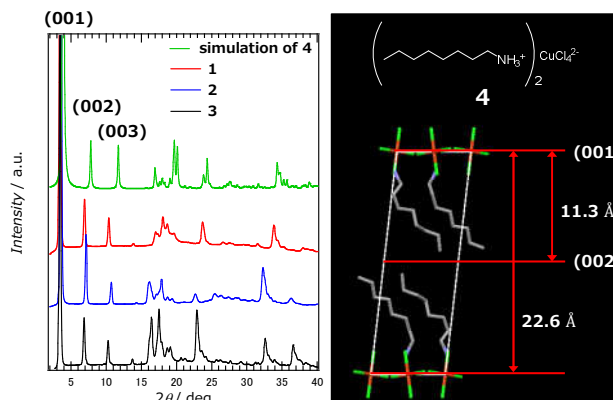
以上、キラルな有機アンモニウムを含むペロブスカイト結晶 **1-3** は、2次元層状構造を有し、結晶 **2** および **3** では、DSC で見られた相転移温度付近で誘電異常を示す事から、分子運動の存在が確認された。

### 【参考文献】

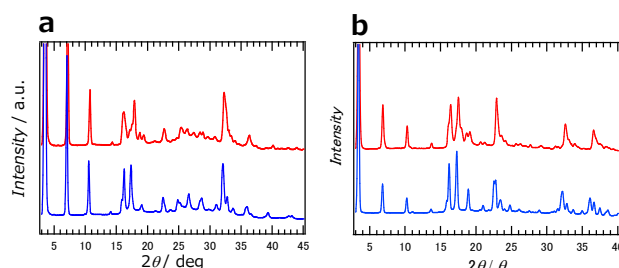
- [1] W. -Q. Liao *et al.*, *Nature Comm.* **2015**, *6*.  
 [2] Liu, Y. P. *et al.*, *J. Thermal Analysis*, **2012**, *109*, 287.



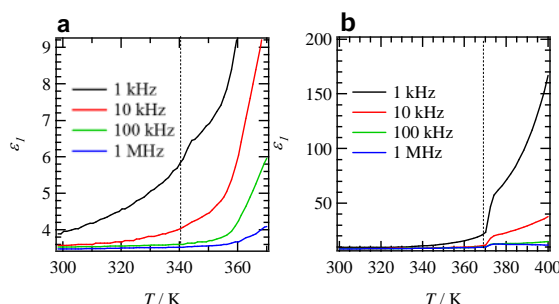
**Fig. 2** DSC charts of **1-3**.



**Fig. 3** PXRD patterns of **1-3** and simulated PXRD pattern of **4** (left). Crystal structure of **4** (right).



**Fig. 4** Temperature-dependent PXRD patterns of a) **2** and b) **3** (Red and blue patterns represented the LTP and HTP, respectively.)



**Fig. 5** Real part dielectric constants of a) **2** and b) **3**. The dashed lines represented the phase transition temperature in DSC.