

## 1P008 層状ペロブスカイト型化合物(4-CIPh(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (M = Pb, Sn; X = Br, I)の発光スペクトル

(東大物性研<sup>1</sup>・日大自然研<sup>2</sup>・日大文理<sup>3</sup>・北大院理<sup>4</sup>) 鈴木浩一<sup>1,2</sup>, 和田章<sup>3</sup>, 浅地哲夫<sup>3</sup>, 藤代 史<sup>3</sup>, 望月章介<sup>3</sup>, 内藤俊雄<sup>4</sup>, 稲辺 保<sup>4</sup>, 山室 修<sup>1</sup>

【序論】(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (M = Cd, Cu, Mn, Pb, Fe; X = Cl, Br, I)という組成をもつ層状ペロブスカイト型化合物は、図 1 に示すように有機層と無機層が交互に積層した構造をもつ。有機陽イオンからなる有機層(バリア層)には大きなポテンシャル障壁があり、励起子が無機層(井戸層)に二次元的に閉じ込められるため、その光学的特性には興味もたれており、非線形光学材料などとして注目されている。我々は、層状ペロブスカイト型新規化合物(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (M = Sn, Pb; X = Br, I)の発光スペクトル測定を行ない、日本化学会第84 春季年会で発表した[1]。本研究では、有機鎖の長さの違いが構造と発光スペクトルに与える影響を調べるために 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>を用いた層状ペロブスカイト型新規化合物(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (M = Sn, Pb; X = Br, I; n = 1, 2)を合成し、粉末 X 線回折、示差熱分析(DTA)、発光スペクトル測定を行ない、構造相転移、エネルギーギャップ、励起子発光特性とそれらの相関について明らかにすることを目的とする。

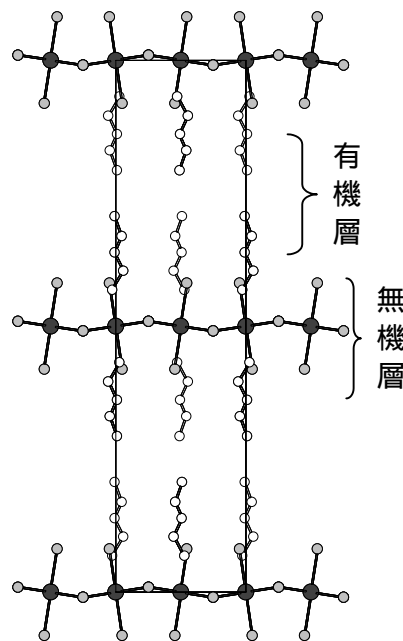


図 1. 層状ペロブスカイト型化合物の構造

【実験】(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> は、4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> とハロゲン化金属 MX<sub>2</sub> を適切な割合で含む濃 HX 水溶液を完全に溶解するまで加温後、室温までゆっくり冷却することにより結晶化させた。なおヨウ化物については、ヨウ化物イオンの酸化を防ぐため合成作業は窒素ガス雰囲気下で行なった。元素分析は筑波大学元素分析センターに依頼し、粉末 X 線回折は RIGAKU 製 RINT2100S を用いて室温にて、DTA 測定は日本大学浅地研究室製の DTA 装置を用い 100 K から 300 K の温度範囲で行なった。発光スペクトル測定は、日本大学望月研究室製の発光スペクトル測定装置を用いた。励起光には波長 325nm の He-Cd レーザーを、検出には光マルチチャンネル分光測定装置を用いた。

【結果・考察】粉末 X 線回折より、いずれの化合物も層状構造であることが示唆された。DTA 測定ではいずれの化合物においても熱異常が観測されず、広い温度範囲で、室温での構造が保たれていることが明らかとなった。結晶を紫外光励起すると、青紫色から深赤色まで様々な発光色を示し、発光材料として興味深いと考えられる。  $n = 1$  である  $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) の発光スペクトルを図 2 に、 $n = 2$  である  $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) の発光スペクトルを図 3 に示す。これらの図で、いずれも破線が臭化物、実線がヨウ化物を表している。ヨウ化物の発光スペクトルは、臭化物と比べて長波長（低エネルギー）になっている。これは、エネルギーギャップの大きさがヨウ化物の方が小さいと考えられることと一致する結果である。さらに得られた Sn 化合物の発光スペクトルとの比較も行ない、構成元素や結晶構造との相関、さらに励起子の束縛状態についての考察を行なった。

【謝辞】本研究は、日本板硝子材料工学助成会研究助成、三菱化学研究奨励基金研究助成、日本大学文理学部自然科学研究所共同研究、日本大学ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトおよび日本大学学術研究助成金（奨励研究）に基づいて行なわれたものであり、ここに感謝の意を表す。

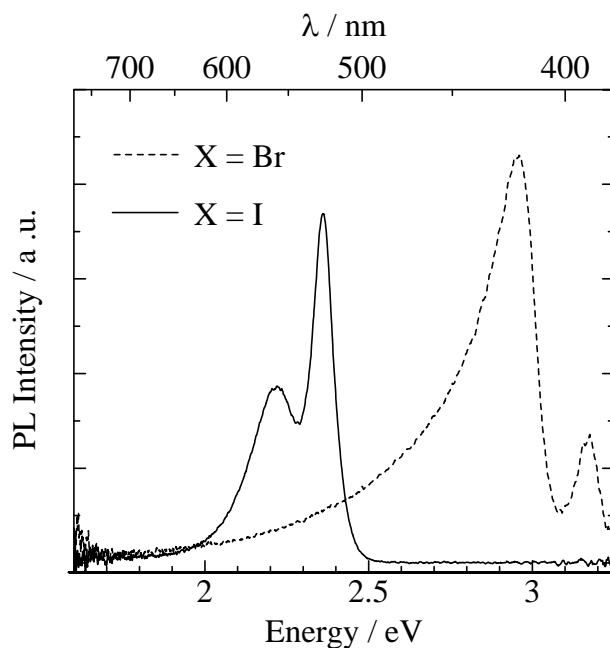


図 2.  $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) の発光スペクトル

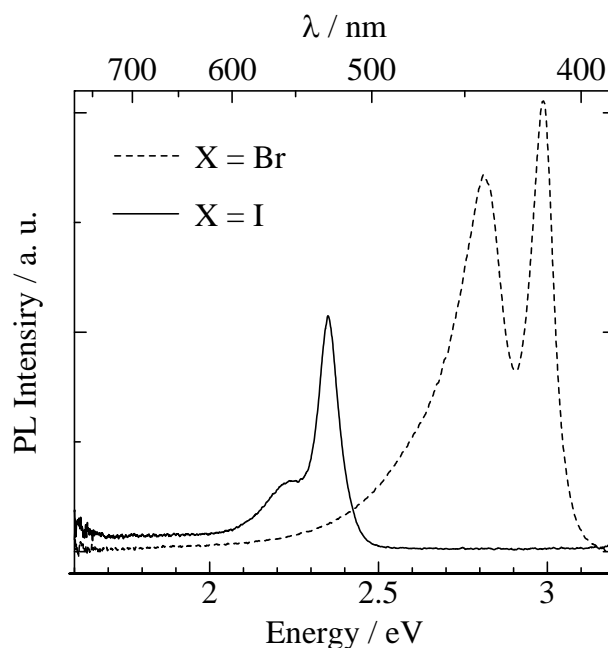


図 3.  $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) の発光スペクトル