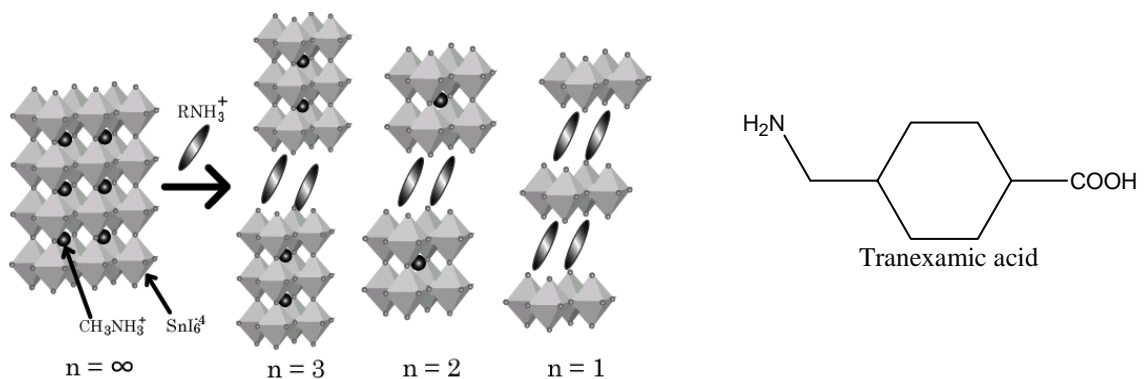


3P009 Sn-I系ペロブスカイト型化合物を用いた有機・無機複合層状化合物の構造と電気物性

(北大院理¹, 北大創成²) 小原 玲奈¹, 内藤 俊雄^{1,2}, 稲辺 保¹

【序】ヨウ化スズから成るペロブスカイト型化合物(CH₃NH₃)SnI₃は金属ハロゲン化物ペロブスカイト型化合物の中でも例外的に高導電性を示す。また、この構造中の一部またはすべてのメチルアンモニウムカチオン(CH₃NH₃)⁺をさまざまな種類の有機カチオンで置き換えることによって、大きな有機層がペロブスカイト層を分断し、有機層と無機層が交互に積層する層状化合物を作ることができる^[1]。その一般式は[(RNH₃)₂(CH₃NH₃)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}]と表され、nは無機層、つまりペロブスカイト層の厚みに対応している。本研究では有機カチオンとしてトラネキサム酸のプロトン付加体を用いて無機層の厚みが1層から3層の単結晶を作製、結晶構造の解析、電気物性測定と比較を行った。また、母体のペロブスカイト型化合物(CH₃NH₃)SnI₃について初めて単結晶を用いた電気物性測定を行った。



【実験と結果】トラネキサム酸を用いた化合物は、原料の混合比を調節することで、層の厚みが異なる板状単結晶として得た。ペロブスカイト型化合物(CH₃NH₃)SnI₃は合成の際に - アミノ酪酸を添加することで物性測定が可能なサイズの単結晶を作製することができた。得られた単結晶についてX線構造解析、比抵抗測定、熱電能測定を行った。

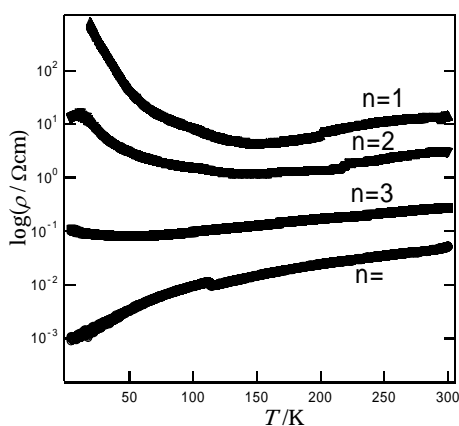


Fig.1 比抵抗の温度変化

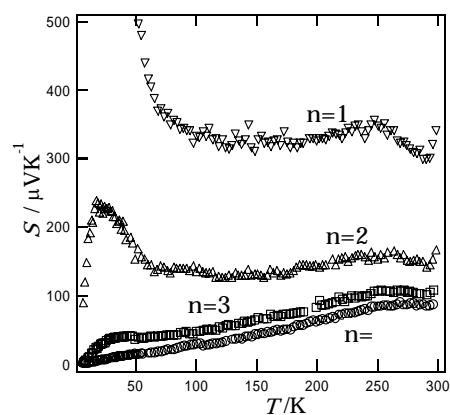


Fig.2 熱電能の温度変化

Fig.1 に比抵抗の温度変化を示すが、ペロブスカイト層の厚さが増すと室温比抵抗値は徐々に減少し、無機層が1層と2層($n = 1, 2$)の場合では140 K付近まで、3層($n = 3$)では50 K付近まで見かけ上金属的な温度依存性を示した。また、 $n =$ の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ では、測定を行った全温度領域に渡って金属的な挙動を示すことが分かった。

Fig.2 に熱電能の温度変化について示すが、 $n = 1$ のときは大きな正の値となり、低温では半導体的な挙動が顕著になった。 $n = 3$ では値が相対的に小さくなり、明確な半導体的挙動は見られず、伝導挙動にほぼ一致した結果となった。また、 $n = 2$ はこれらの中間的な挙動を示した。一方、 $n =$ では全温度領域に渡り金属的な挙動が見られた。

これらの単結晶の結晶構造解析より得られたペロブスカイト層の構造と伝導性の相関を調べた。まず、 $n = 1$ の Sn-I 結合長と Sn-I_{eq}-Sn 結合角について、当研究室でこれまでに得られた直鎖アルキルアンモニウムやピリジニウム誘導体などを有機層に用いた系との比較を行ったところ^[2]、高導電性を示す領域に含まれることが分かった。さらに、 $n = 1, 2, 3,$ について層の厚みによる構造の変化を調べたところ、 $n = 1, 2$ では理想的な SnI₆ 正八面体からの歪みが大きく、金属的な伝導挙動を示す $n = 3,$ では SnI₆ 正八面体の歪みの小さい層を持つことが示された。

母体のペロブスカイト型化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は温度によって Phase と Phase の二つの固相を持つと報告されていた。今回、単結晶での詳細な測定を行ったところ、X線構造解析より、275 K付近で構造相転移が起こり、立方晶から正方晶へ対称性が低下する様子が観測できた。また、比抵抗と熱電能の両電気物性の測定から110 K付近で構造相転移とみられる挙動の変化が観測された(Fig.3)。このことから、110 K付近を境に、さらに構造の対称性が低下する一次相転移の存在が明らかになった。

現在、転移点以下の温度での構造の解析と電子構造の解明に取り組んでいる。

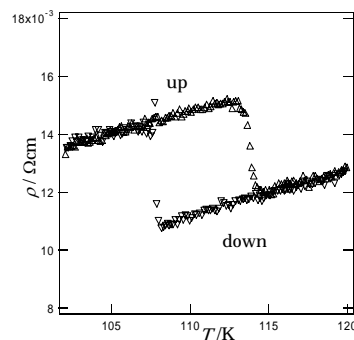


Fig.3 比抵抗の温度変化 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$)

[1] D.B.Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1-12

[2] 中川光平 他, 分子構造総合討論会, 2002