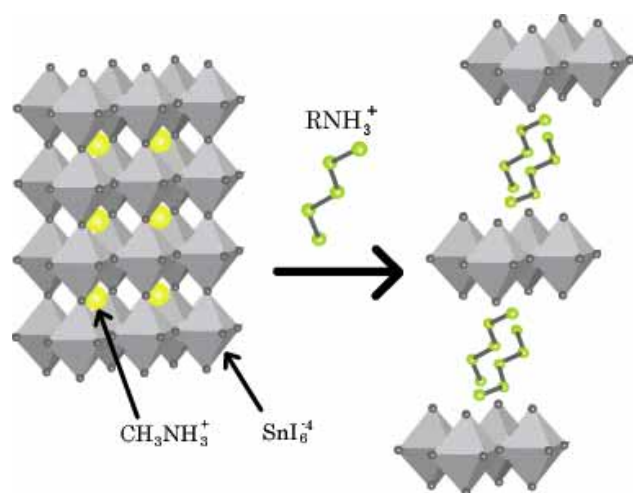


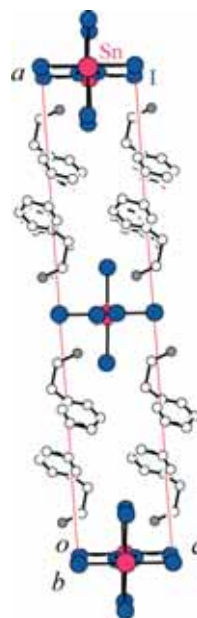
(北大院理¹, 北大創成², 産総研³)小原 玲奈¹, 内藤 俊雄^{1,2}, 稲辺 保¹, 石橋 章司³, 寺倉 清之²

【序】Sn-I系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ことが知られている。この構造中の一部または全てのメチルアンモニウムカチオン CH₃NH₃⁺を種々の有機カチオンで置換することで、SnI₆ペロブスカイト層と有機層が交互に積層する導電性の層状化合物を合成することができる^[1]。当研究室ではこれまで、直鎖アルキルアンモニウムカチオンやカルボキシル基置換誘導体などを用いて、SnI₆ペロブスカイト層の積層数を変えた層状化合物の単結晶を作成し、構造と電気物性の相関について研究を行ってきた。その結果、用いる有機カチオン種によって電気物性に違いが見られ、SnI₆ペロブスカイト層のSnI₆骨格の結合長、結合角の微妙な歪みが導電性に影響を与えていることを示した。また、電子構造計算からSnI₆ペロブスカイト層の増加に伴いバンドギャップが減少する定性的な傾向が見られた。

本研究では、これらの化合物の合成法の改良を試み、新たに得られた単結晶について構造と物性の比較、伝導機構の解明に取り組んだ。また、SnI₆八面体が頂点共有で連なった一次元鎖状化合物を合成し、得られた単結晶の電気物性測定、結晶構造、電子構造の解析、二次元層状化合物との比較、検討を行った。

Fig. 1 CH₃NH₃SnI₃と

層状ペロブスカイト型化合物の模式図

Fig. 2 (PEA)₂SnI₄の結晶構造

【実験と結果】これまで合成をヨウ化水素酸溶媒中でのみ行ってきたが、脱水エタノールを溶媒とする方法でも良質な単結晶が得られた。この方法で(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂SnI₄(Fig. 2)と(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂(C₆F₆)SnI₄の単結晶を作成した(以下C₆H₅C₂H₄NH₃をPEAと表記)。

(PEA)₂(C₆F₆)SnI₄は、Fig. 2 に示す有機層中の、PEA分子のベンゼン環の間にC₆F₆分子が挟まれている結晶構造をとる^[2]。得られた単結晶について比抵抗測定(Fig. 3)を行った。(PEA)₂SnI₄は室温比抵抗が約 120 Ωcm、100 K付近まで見かけ上金属的な温度依存性を示した。(PEA)₂(C₆F₆)SnI₄では150 K以下で比抵抗値の急激な上昇が見られた。現在、これらの結晶についてより詳細な電気物性測定を行っており、バンド構造の計算結果と合わせて報告する予定である。

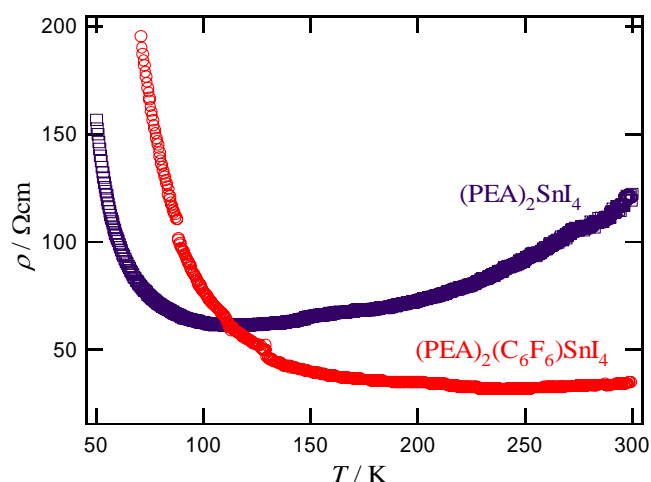


Fig. 3 (PEA)₂SnI₄と(PEA)₂(C₆F₆)SnI₄について比抵抗の温度変化

Sn-I系ペロブスカイト型化合物において、SnI₆ユニットの連結構造の次元性の違いが物性や電子構造に与える影響についてさらに詳しく調べるために、層状化合物に加え一次元鎖状化合物[NH₂C(I)=NH₂]₃SnI₅、[NH₂C(I)=NH₂]₃(NH₂CH=NH₂)SnI₅(Fig. 4)を合成した^[3]。[NH₂C(I)=NH₂]₃SnI₅は一次元鎖方向のSn-I結合に顕著な結合交替があり、得られた単結晶は絶縁体であった。一方、[NH₂C(I)=NH₂]₃(NH₂CH=NH₂)SnI₅はSnI₆ユニットのuniformな一次元鎖を持つ赤褐色結晶が得られ、室温比抵抗が約 10⁵ Ωcm、240 K付近までアレニウス型の温度依存性を示した。これらの化合物についても詳細な物性測定、結晶構造との相関、電子構造の解析に取り組んでいる。

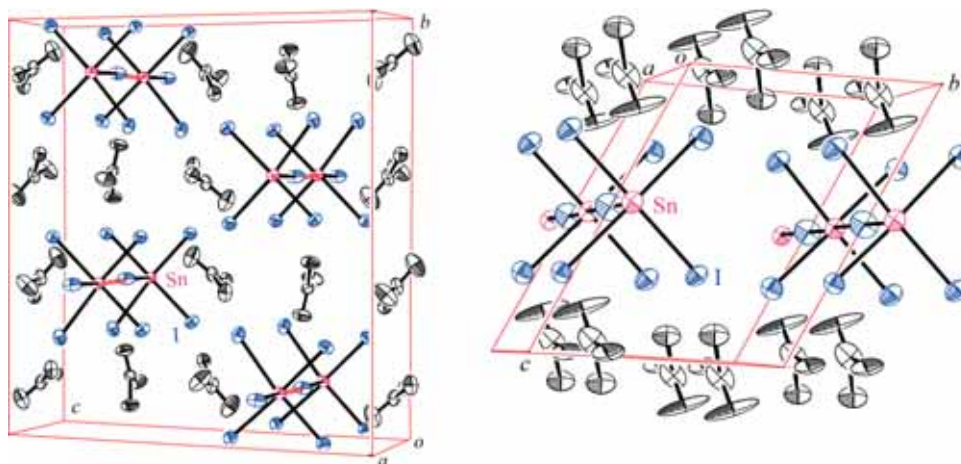


Fig. 4 [NH₂C(I)=NH₂]₃SnI₅ と[NH₂C(I)=NH₂]₃(NH₂CH=NH₂)SnI₅の結晶構造

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

[2] D.B.Mitzi, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 2134-2145

[3] D.B.Mitzi, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 312-327