

## ペロブスカイト型ハロゲン化物 $\text{MSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ( $\text{M}$ =モノメチルアンモニウム, セシウム)の光学的性質と相転移

日大生産工(院) ○中田 恭輔  
日大生産工 山根 庸平 山田 康治

### 【緒言】

ペロブスカイト型化合物は $\text{ABX}_3$ の化学組成を持ち、その構造はA原子とX原子で面心立方格子構造をとり、B原子が $\text{X}_6$ の八面体間壁を占有する。特に、ペロブスカイト型酸化物は機能の宝庫として知られており、機能性無機化合物に関係する多岐の分野の材料として用いられ、古くから多くの研究が行われてきた。一方、同型の $\text{ABX}_3$ 型ハロゲン化物もイオン伝導性、強誘電性や電子伝導性など興味ある物性を示すものが多い。ここで取り上げた $\text{MSnBr}_3$ は強く着色した立方ペロブスカイト構造の結晶で、カチオンやハロゲンの置換により結晶の色と物性を連続的に制御できる興味ある物質である。Aサイトがセシウムの $\text{CsSnBr}_3$ は、半金属として知られており、高い伝導を示す黒色の結晶である。Aサイトがモノメチルアンモニウムの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ は、赤紅色の結晶であり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ がAサイトで配向無秩序化した構造をとることでペロブスカイト型となる(Fig.1)。各々の $\text{MSnBr}_3$ にBrと異なるハロゲンとしてClを固溶させることにより、 $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ は黒色から赤、黄、白色に結晶の色が変化し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ は赤から黄、白色へと変化する。

今回、このペロブスカイト型ハロゲン化物 $\text{MSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ を固相反応により均一な連続固

溶体として合成し、固溶組成の違いによる光学的性質と相転移による構造変化をX線回折、DTA (示差熱分析)、UV-visスペクトル、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$  NMRを測定し、調べた。

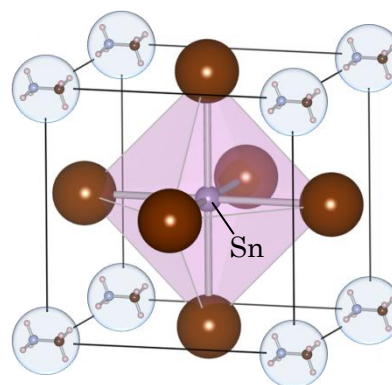


Fig.1  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$  の結晶構造

### 【実験】

ペロブスカイト型ハロゲン化物は、酸化物と異なり、Bサイトの中心金属が2価でなければならない。しかし、スズの2価は不安定で酸化されやすいため、合成はすべて窒素雰囲気下で行った。また、原料にはブリッジマン法で精製した高純度の $\text{SnX}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )を用いた。 $\text{MSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ の合成は原料である $\text{SnX}_2$ およびMXを化学量論的に混合、ペレット状に形成し $150^\circ\text{C}$ で7日間焼成することで目的物を得た。試料の同定は粉末X線回折を用い、Rietveld解析することで格子定数を

Optical Properties and Phase Transition of Perovskite Halide  
 $\text{MSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  ( $\text{M}$ =Monomethylamine, Cesium)

Kyosuke NAKADA, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

精密化した。DTA は、試料の酸化を防ぐため、外径 5mm の NMR 試料管に封管し、吸湿性、酸化性試料も測定可能な自作の DTA 装置を用いて 200~450 K の領域で測定を行った。光学特性は UV-vis スペクトル装置(BAS 製 SEC2000-UV/VIS)を使用し測定した。また、自作の NMR で  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$  NMR を測定した。

### 【結果と考察】

セシウム塩では、 $x=3$  の試料を除き、室温ではすべて立方晶ペロブスカイト構造であった。Fig.2 に一連の固溶体  $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  ( $x=0\sim 3.0$ ) の格子定数の変化を示す。ベガード則に従い、その格子定数  $a$  が連続的に変化している。結晶の色も  $x$  の増加により黒、赤、橙、黄、白色と連続的に興味ある変化を示した。モノメチルアンモニウムでは、Cl の割合が増えるにつれ立方晶の 100 ピークが  $-110$  と 110 ピークに分裂し、立方晶から三方晶に変化していることがわかる(Fig.3)。結晶の色も  $x$  の増加により、赤、橙、黄、薄黄、白色と連続的に変化する。これらの色の変化は結晶の電子状態がハロゲンの置換で連続的に制御できることを示唆している。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  の相転移は 200~450 K の温度範囲で観測でき、 $x=0.5$  以上では 2 つ相転移を示した(Fig.4)。低温側の相転移ピークは高温側のピークに比べ強くカチオンの配向による無秩序秩序相転移であり、高温側の相転移は変位型の相転移であることを示唆している。高温側の相転移温度以上(高温相)では立方晶の結晶構造が確認できた。低温側と高温側の相転移の間の温度領域(中間相)では三方晶であることが確認できた。中間相の温度領域からモノメチルアンモニウムが等方回転するが少し 3 回軸回転の制限を受けるため三方晶になる。高温相では等方回転がより強まる為、立方晶になることが NMR 測定結果より推測される。

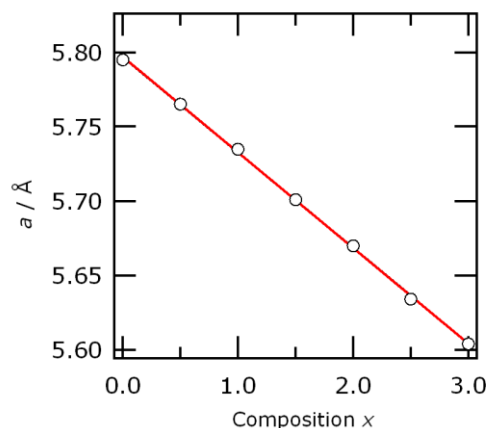


Fig.2  $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  の格子定数の組成依存性

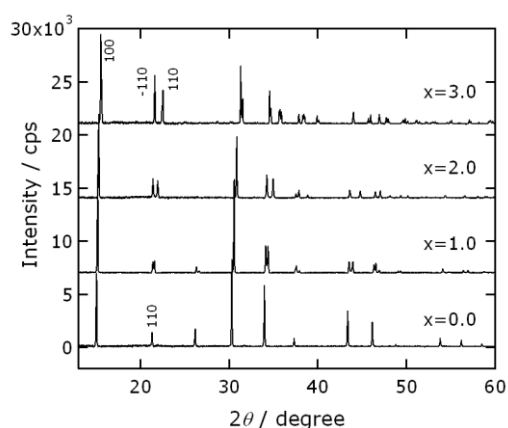


Fig.3  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  の XRD パターン

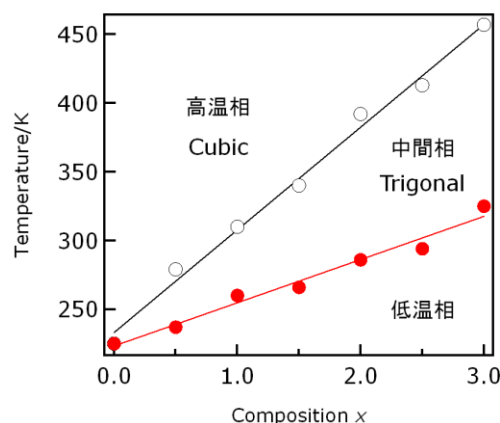


Fig.4  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$  の組成依存での相転移と結晶構造の関係

### 【参考文献】

- 1) R. H. Andrews, J. D. Donaldson, J. Silver and E. A. D. White, *J. Mater. Sci.* **10**, **1975**, 1449 -1451.
- 2) G. C. PAPAVALASSILIOU, *Prog. Solid St. Chem.* **25**, **1997**, 125.