

固溶体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の電子状態と光学特性

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】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)は、有機-無機ハイブリット型ペロブスカイト化合物であり、典型金属元素のハロゲン化物に基づくペロブスカイト化合物は、特異な有機-無機材料の一つである。有機-無機ペロブスカイトは、特有の光学特性や電気特性が注目されている。有機-無機ペロブスカイト化合物の基本的な構造は、 ABX_3 型ペロブスカイト構造からなる。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 X_6 の八面体間隙を占有する。ここで、B原子は2価の金属陽イオン(Sn^{2+} または Pb^{2+})であり、Xは一価の陰イオン(Cl^- , Br^- , または I^-)である。Aの陽イオンは、メチルアンモニウム(CH_3NH_3^+)などの有機分子である。高温相では、熱エネルギーにより、 CH_3NH_3^+ が等方回転することで配向無秩序化した立方晶構造をとる。

立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は、室温で伝導体として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ は半導体、 BX_6 八面体が歪んだ三斜晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ は絶縁体としてふるまう。この性質の違いはハロゲンの違いにより起こるものであるが、ハロゲンを互いに固溶させた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_{3-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}, \text{X}'=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の報告はほとんどない。そこで、本研究では異なるハ

ロゲン化物ペロブスカイトを互いに固溶させ、光学特性と電子状態について考察した。

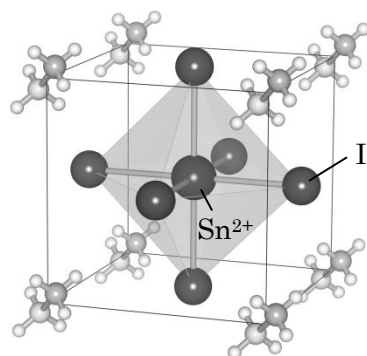


Fig.1. Crystal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$.
 CH_3NH_3^+ cation rotates isotropically at the cubic phase.

【実験】

合成には、精製した SnX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) とカチオンに $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ を用いて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ を合成した。合成は原料である SnX_2 および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ を化学量論比で混合、ペレット状に形成し 150°C で7日間焼成し、固相反応させることで得た。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精密化した。また、化学組成と特性の関連を調べる為に密度汎関数理論による密度勾配補正した電子構造計算(DFT-GGA)を行い、光学特性は U

Electronic Structure and Optical Property of
the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Solid Solution

Kyosuke NAKADA, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

V-vis スペクトル装置を使用して拡散反射スペクトルを測定した。

【結果と考察】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ では、全ての範囲で連続固溶体となり、室温で立方晶ペロブスカイト構造であった(Fig.2)。臭素の固溶の量が増すにつれて格子定数が減少し、ベガード則に従い連続的に変化している。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ では、塩素の割合が増えるにつれ(110)の回折のピークが分裂することから、 SnX_6 八面体が少し歪み、立方晶から三方晶に変化していることがわかった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ では、連続的な固溶体は形成しない事が確認できた。これはヨウ素と塩素のイオン半径の差があまりにも大きい為、固溶しないと考えられる。

結晶の色もヨウ素と臭素の固溶では臭素成分が増えるに従い黒色から赤色に徐々に変化し、臭素と塩素の固溶では塩素が増えると赤、橙、黄、薄黄、白色と連続的に変化する。これらの色の変化を拡散反射スペクトル測定により示した(Fig.3)。これにより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。

ハロゲンの違いにより、バンド構造がいかに変化するのか計算により求めた結果、価電子帯はハロゲンの p 軌道が、伝導体はスズの p 軌道が寄与している事が明らかになった。ハロゲン化物ペロブスカイトにおいては $-\text{X}-\text{Sn}-\text{X}-$ の無限の結合が形成されており、特徴的な電子状態をとることが想像できる。拡張した Huckel 理論によると、この 1 次元結合により広がった価電子帯と伝導帯が形成され、前者は電子で満たされ、後者は空である。また価電子帯と伝導帯の間隔がバンドギャップに相当し、Sn と X の電気陰性度の差に関係している。その差が小さいヨウ化物ではバンドギャップが小さくなり金属的な振る舞い

をとるが、その差が大きい塩化物では絶縁体的な特徴を示すと考えられる。

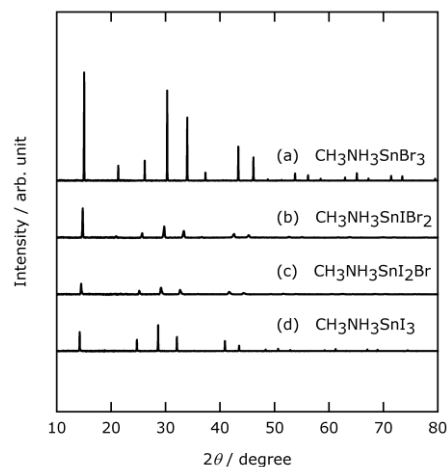


Fig.2. XRD powder patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$

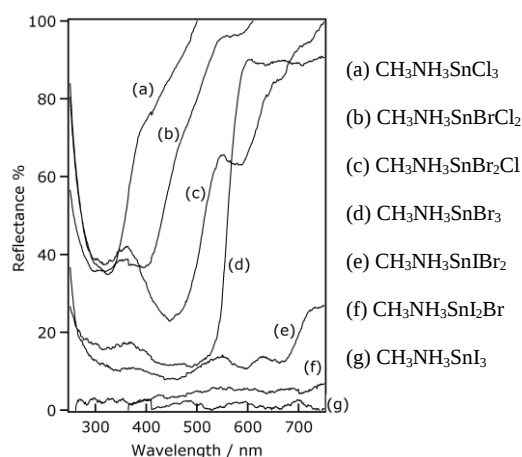


Fig.3. Diffuse reflection spectrum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_{3-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

【結言】

本実験により、固溶体化学組成と特性の関連が明らかになり、新たな電子制御の展開が可能になった。また、これは電子デバイスの材料として望ましい機能的な構造を設計する可能性を与えるものである。

【参考文献】

- 1) G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.* **25**, 125 (1997).
- 2) F. Chiarella, A. Zappettini, and F. Licci, *Phys. Rev. B* **77**, 045129 (2008).