

# 低次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の 光・圧力誘起相転移現象

(課題番号 10640297)

平成10年度～平成11年度科学研究費補助金（基盤研究（C））

## 研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 松石 清人

(筑波大学物質工学系講師)

## はしがき

この冊子は、平成10年度と平成11年度に交付された文部省科学研究費補助金（基盤研究（C））によってなされた「低次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の光・圧力誘起相転移現象」に関する研究成果報告書である。

一般に、低次元電子格子系では、構造不安定性や局所的な格子変形によって特異な非線形素励起状態（ソリトン、ポーラロン、自己束縛励起子等）が生じ、光誘起相転移をはじめ興味ある相転移現象が現れる。これら低次元系特有の現象が、次元の上昇と共にどのように変化していくのかについての理解は非常に興味ある研究対象であると同時にまだ十分には解明されていない問題として残されている。そこで、我々は一連の物質群で優れた次元制御性を有する化合物として、鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物に注目した。この化合物は、半導体井戸部として働く $[\text{PbX}_6]^{2+}$  (X: Cl, I, Br) と絶縁体バリア部として働く有機分子によってできており、物質合成によって $[\text{PbX}_6]^{2+}$ の連結状態を0次元（孤立状態、クラスター）から1次元（鎖構造）、2次元（層構造）、3次元（ペロブスカイト構造）へと変化させることができる。さらに、適当な有機分子（例えば、アルキルアンモニウム基）を選択することにより、クラスター間、鎖間、層間の距離を変えることが可能である。また、有機の部分（アルキルアンモニウム基等）と無機の部分（ $[\text{PbX}_6]^{2+}$  ユニット）の圧縮率の相違を考えると、高圧力をかけることによっても半導体ユニット（クラスター、鎖、層）間の距離を変えることができ、相互作用の次元を変化させることも可能である。本研究では、この優れた次元制御性を有する鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物において、その構成要素である $[\text{PbX}_6]^{2+}$  (X: Cl, I, Br) の連結状態を0次元から3次元まで変化させた単結晶を作製し、光・圧力誘起相転移・構造変化を分光学的手法によって調べ、低次元特有の励起子状態と格子不安定性に注目して光励起下および高圧下での相転移現象全般を多体効果による協力現象の次元依存性として考察することを目的とした。

2年間の研究を通して、ラマン散乱・赤外吸収測定、発光・光吸収・光伝導測定、高

圧光物性測定によってこの物質系の相転移現象を系統的に調べることができた。特に、有機分子の回転・配向秩序化を伴う逐次構造相転移現象に関しては、相転移点での振動モード及び電子状態の変化を観測することによって0次元から3次元までの各次元の試料において吟味できた。そのなかでも、1次元系試料では初めて逐次構造相転移（4相）の存在を明らかにし、高圧下ラマン散乱実験より有機分子の回転・配向秩序化を伴う圧力誘起構造相転移が存在することも見出した。また、2次元系試料では10GPa近傍で励起状態が完全に消失する直接-間接型転移を初めて観測した。このように、本研究では、低次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の相転移現象について新しい知見を得ることができたとともに、この物質系の相転移に見られる共通の特徴と次元依存性について議論するための土台を確立することができたものと確信している。

本研究の根底には、多体が協調して動く集団運動として捉えられる相転移現象において、有限体積の効果（サイズ効果）や構造の異方性つまり次元性の効果がどのように現れるのかといった物理的興味がある。構造の異方性・次元性を制御できる物質系として、本研究対象の鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物以外に、構造柔軟性を有するカルコゲナイド非晶質半導体にも我々は興味を持った。カルコゲナイド非晶質半導体の中距離秩序構造、ガラス転移における構造緩和の動力学、光誘起構造変化は、本研究の根底にある主題を議論する上で非常に重要な現象であるので、その研究成果についてもここで報告することにする。また、相転移現象における有限体積効果（3次元から0次元へのアプローチ）に関して、II-VI族及びIII-V族半導体メゾスコピック粒子、 $C_{60}$ 微結晶の物性研究も行ったので、これらの結果についても本研究と関連しているのでここに含めて報告する。

## 研究組織

研究代表者： 松石 清人 (筑波大学物質工学系講師)

研究分担者： 大成 誠之助 (筑波大学物質工学系教授)

## 研究経費

平成10年度 2, 3 0 0 千円

平成11年度 6 0 0 千円

計 2, 9 0 0 千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. T. Asami, K. Matsuishi, S. Onari and T. Arai,  
"Structural Relaxation in Glass Transition of Chalcogenide Amorphous Semiconductors  
( $\text{GeS}_2$ )<sub>1-y</sub>( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )<sub>y</sub>",  
J. Non-Cryst. Solids, Vol. 226 (1998) 92-98.
2. K. Matsuishi, K. Nogi, H. Ogura, S. Onari and T. Arai,  
"Dynamics of Glass Transition of Bulk a-Se and Se Clusters Incorporated into Zeolites",  
J. Non-Cryst. Solids, Vol. 227-230 (1998) 799-803.
3. H. Ogura, K. Matsuishi and S. Onari,  
"Low Frequency Raman Scattering of Amorphous  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ",  
J. Non-Cryst. Solids, Vol. 227-230 (1998) 761-764.
4. M. Komatsu, K. Oyoshi, S. Hishita, K. Matsuishi, S. Onari and T. Arai,  
"Visible Photoluminescence in Thermally Annealed Bi Implanted  $\text{SiO}_2$  Films",

Materials Chemistry and Physics, Vol. 54 (1998) 286-288.

5. T. Arai, S. Onari, K. Matsuishi, T. Makino and T. Orii,  
"Optical Properties and Structural Changes in Semiconductor Fine Particles",  
"Mesoscopic Materials and Clusters", ed. by T. Arai, K. Mihama, K. Yamamoto and S.  
Sugano, Kodansha, Tokyo (1998) 19-29.
6. T. Ohno, K. Matsuishi and S. Onari,  
"Photoluminescence of C<sub>60</sub> Nanocrystals Embedded in SiO Matrix",  
J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 9 (1998) 4939-4943.
7. T. Makino, K. Matsuishi, S. Onari and T. Arai  
"Structural Phase Transition of CdS Microcrystals Embedded in GeO<sub>2</sub> Glassy Matrix under  
High Pressure",  
J. Phys.: Condensed Matter., Vol. 10, Issue 48 (1998) 10419-10430.
8. S. Onari, M. Taniyama, S. Kiyomoto, T. Makino and K. Matsuishi,  
"Optical Properties of Amorphous Semiconductors (GeS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> System under the High  
Pressure",  
physica status solidi (b), Vol. 211 (1999) 263-267.
9. T. Makino, M. Arai, S. Onari, K. Matsuishi and T. Arai,  
"Structural Phase Transition of CdS Microcrystals under High Pressure",  
physica status solidi (b), Vol. 211 (1999) 317-322.
10. K. Matsuishi, T. Isome, J. Ohmori, S. Onari and T. Arai,  
"Optical Properties of Selenium Clusters/Particles Incorporated into Porous Materials",  
physica status solidi (b) , Vol. 215 (1999) 301-306.
11. K. Matsuishi, R. Arima, K. Kagota and S. Onari,  
"Anisotropic Structural Change Induced by Sub-Bandgap Lights in As-S Glasses Studied by  
Low-Frequency Raman Scattering",  
J. Non-Cryst. Solids (in press).
12. H. Ogura, K. Matsuishi and S. Onari,  
"Raman Scattering and Photodarkening of Amorphous Ge<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (0 ≤ X ≤ 0.62) Films",  
J. Non-Cryst. Solids (in press).

## (2) 口頭発表

1. 大石論, 松石清人, 斎藤寛之, 大嶋建一, 大成誠之助  
「1次元結晶 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ のラマン散乱と構造相転移II」  
日本物理学会(東邦大学) 平成10年4月2日
2. 大野隆裕, 松石清人, 大成誠之助  
「SiOマトリックス中に担持された $C_{60}$ ナノ結晶の発光」  
超微粒子とクラスター懇談会(大阪大学) 平成10年4月23日
3. 三浦昌明, 松石清人, 大成誠之助  
「Bi微粒子のラマン散乱」  
超微粒子とクラスター懇談会(大阪大学) 平成10年4月24日
4. 大石論, 松石清人, 大成誠之助  
「1次元結晶 $C_5H_{10}NH_2PbX_3$ ( $X=Br, I$ )の構造相転移」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月26日
5. 梶原敏彦, 松石清人, 大成誠之助  
「ペロフスカイト型混晶系 $(CH_3NH_3)Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ のラマン散乱と構造相転移」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月26日
6. 松石清人, 有馬亮二, 大成誠之助  
「非晶質 $As_2S_3$ の光誘起変化と低周波振動励起モード」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月26日
7. 清本晋作, 松石清人, 大成誠之助  
「非晶質 $Bi_2S_3$ の局所構造と光誘起現象」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月26日
8. 小倉秀樹, 松石清人, 大成誠之助  
「 $Ge_{1-x}S_x$ 非晶質薄膜( $0 \leq x \leq 0.67$ )のレーザアブレーションによる合成と光誘起現象II」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月26日
9. 大野隆裕, 松石清人, 大成誠之助  
「SiOマトリックス中に担持された $C_{60}$ ナノ結晶の光学的性質(II)」  
日本物理学会(琉球大学) 平成10年9月27日
10. 大石論, 松石清人, 大成誠之助  
「1次元結晶 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ のラマン散乱と構造相転移III」

日本物理学会 (広島大学) 平成11年3月28日

11. 小倉秀樹, 松石清人, 大成誠之助

「 $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ 非晶質薄膜 ( $0 \leq x \leq 0.67$ ) の低波数ラマン散乱」

日本物理学会 (広島大学) 平成11年3月29日

12. 斎藤俊雄, 松石清人, 大成誠之助

「Sn-Se系非晶質半導体薄膜の光誘起結晶化」

日本物理学会 (広島大学) 平成11年3月29日

13. 引地奈緒子, 松石清人, 大成誠之助

「ガラスマトリックス中に埋め込まれたInSb超微粒子の作製と光物性」

超微粒子とクラスター懇談会 (都立大学) 平成11年5月13日

14. 小倉秀樹, 松石清人, 大成誠之助

「 $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ 非晶質薄膜 ( $0 \leq x \leq 0.67$ ) の光学的性質に及ぼす光照射・熱アニール効果」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月27日

15. 増井淳, 松石清人, 大成誠之助

「1次元半導体 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ の圧力誘起構造相転移」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月26日

16. 梶原敏彦, 松石清人, 大成誠之助

「立方ペロフスカイト型混晶系 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ の構造相転移における電子状態の変化」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月26日

17. 清本晋作, 松石清人, 大成誠之助

「非晶質 $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ の局所結合状態とガラス形成能」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月27日

18. 引地奈緒子, 松石清人, 大成誠之助

「ガラスマトリックス中に埋め込まれたInSbナノ結晶の作製と光物性」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月27日

19. 三谷武志, 松石清人, 大成誠之助

「 $\text{C}_{60}$ 単結晶の超高压下での光照射効果」

日本物理学会 (岩手大学) 平成11年9月27日

20. 鈴木貴之, 松石清人, 大成誠之助

「ラマン散乱による2次元ペロフスカイト化合物 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  ( $n=4,6,8$ )の構造

相転移の研究」

日本物理学会（関西大学） 平成12年3月22日

21. 北村直紀, 松石清人, 大成誠之助

「0次元鉛ハロゲン系ペロフスカイト半導体 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のラマン散乱」

日本物理学会（関西大学） 平成12年3月22日



## 研究成果

### 本研究の背景

我々は、多体が協調して動く集団運動として捉えられる相転移現象において、有限体積の効果（サイズ効果）や構造の異方性つまり次元性の効果がどのように現れるのかについて興味を持ってきた。一般に、低次元電子格子系では、構造不安定性や局所的な格子変形によって特異な非線形素励起状態（ソリトン、ポーラロン、自己束縛励起子等）が生じ、光誘起相転移をはじめ興味ある相転移現象が現れる。これら低次元系特有の現象が、次元の上昇と共にどの様に変化していくのかについての理解は非常に興味ある研究対象であると同時にまだ十分には解明されていない問題として残されている。我々は、一連の物質群で優れた次元制御性を有する化合物として、鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物に注目した。この化合物は、半導体井戸部として働く $[\text{PbX}_6]^{2+}$  (X: Cl, I, Br) と絶縁体バリア部として働く有機分子（アルキルアンモニウム基等）によってできており、物質合成によって $[\text{PbX}_6]^{2+}$ の連結状態を0次元（孤立状態、クラスター）から1次元（鎖構造）、2次元（層構造）、3次元（ペロブスカイト構造）へと変化させることができる（図1）。さらに、適当な有機分子（例えば、アルキルアンモニウム基）を選択することにより、クラスター間、鎖間、層間の距離を変えることが可能である。また、有機の部分（アルキルアンモニウム基等）と無機の部分（ $[\text{PbX}_6]^{2+}$ ユニット）の圧縮率の相違を考えると、高圧力をかけることによっても半導体ユニット（クラスター、鎖、層）間の距離を変えることができ、相互作用の次元を変化させることも可能である。

そこで、優れた次元制御性を有する鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物に着目して、物質合成によってその構成要素である $[\text{PbX}_6]^{2+}$ の連結状態を0次元から2次元まで変化させた単結晶を準備し、それらの光・圧力誘起相転移・構造変化をラマン散乱、光吸収、発光測定等によって調べようという考えに至った。0次元構造と1次元構造を有するものにおいては、それまでに相転移現象が明らかにされていなかったもので、まず、ラマン

散乱と赤外吸収の温度及び圧力依存性からその相転移を明らかし、さらに、光励起（電子励起）下での電子格子相互作用による構造変化を圧力下で観察し、この物質系の光励起下および高圧下での相転移現象全般を多体効果による協力現象の次元依存性という観点から統一的に考察することを試みた。一つの物質群のなかで物質合成と圧力印加によって次元を0次元から2次元、3次元へと連続的に変化させ、低次元系が持つ特異な電子格子相互作用が次元の変化に伴いどの様に変化していくかについて光誘起相転移現象を通して注目している点が本研究の特色であった。低次元特有の励起子状態と格子不安定性とを合わせて、ミクロな領域の励起状態（光励起）がマクロな物質構造の変化（相転

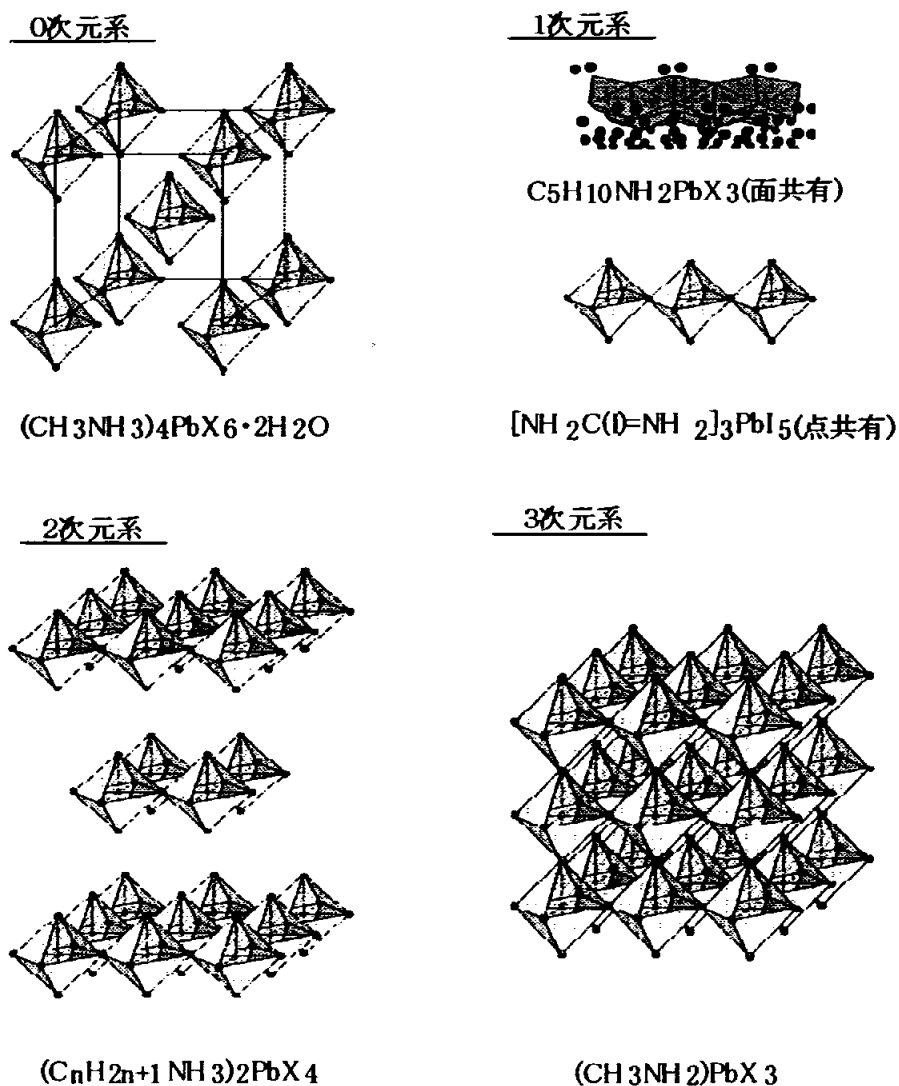


図1 0~3次元鉛ハロゲン系ペロフスカイト化合物

移) にどのようにつながっていくのかについて次元性の観点から注目しており、この研究によって、光励起電子格子相互作用による構造変化(格子変形)について次元という統一的視野に立った見解が得られるものと考えた。この物質系では、次元と光物性(特に、励起子系)の関連について、すでに国内では広島大学(工)と東京大学(工)のグループが研究を進めており、また、国外でもいくつかの研究グループによって成果が報告されていた。しかし、この物質系において、光誘起構造変化や高圧力物性の研究は行われていなかった。また、本研究の研究主題である「次元性と相転移現象(光励起下および高圧下)」に関して、一つの物質系で系統的に研究した例はなかった。この鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物が持つ高い次元制御性が、この研究目的の遂行を可能にすると我々は確信して本研究をスタートさせた。

## 研究実行方法

まず、次元を制御した鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物を準備した。

### [ I ] $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}$ (R : アルキル基、X : Cl, I) の単結晶作製

適当なアルキル基の選択(鎖長の異なるもの)とmの変化によって、バリア層(アルキルアンモニウム基)と井戸層(Pb-Xシート)の厚さを連続的に変え、Pb-Xシート(半導体層)の次元を2次元的から3次元的へと変化させた試料を溶液法によって作製した。試料作製においては、単結晶の最適成長条件を系統的に探りながら慎重に進めた。

### [ II ] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ の単結晶作製

3次元立方ペロブスカイト構造( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X : ハロゲン元素)において、塩素をヨウ素で部分置換した単結晶を作製した。この物質群の相転移を調べることによって、メチルアミン基の回転・配向秩序化がハロゲンサイトの置換に

伴う格子定数の変化とどの様に関連しているかを明らかにした。これは、低次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の相転移における有機分子の回転・配向秩序化を議論する上で重要な情報となった。

[III] 1次元構造を有する  $C_5H_{10}NH_2PbI_3$  および  $(C_9H_7NH_2)(C_9H_7N)PbI_3$  の単結晶作製  
 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$  と  $(C_9H_7NH_2)(C_9H_7N)PbI_3$  は、8面体  $[PbI_6]^{4-}$  が1次元的に連結した鎖構造をとるが、そのつながり方と鎖間距離が異なる。つまり、構造柔軟性と鎖間相互作用の大きさが異なる。1次元特有の格子不安定性や局所的な格子変形の度合いと相転移現象との関連を調べるために、両者の物性比較を試みた。しかし、 $(C_9H_7NH_2)(C_9H_7N)PbI_3$  の単結晶作製は困難であり、良質の試料を得ることができなかった。また、 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$  のIサイトをBrで置換した試料を作製し、両者の相転移現象を比較検討した。

[IV] 0次元系  $(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$  の単結晶作製

8面体  $[PbI_6]^{4-}$  が孤立した0次元系の試料を作製した。これにより、最終的に、 $[PbX_6]^{4-}$  (X:ハロゲン元素) を構成要素とする0, 1, 2, 3次元ネットワークを有する物質群の相転移現象を比較検討することができた。

これらの試料を用いて、次の手法によって鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の光・圧力誘起相転移現象における次元性を系統的に調べた。

(1) ラマン散乱および赤外吸収測定による振動モードの解析

ラマン散乱と赤外吸収の温度及び圧力依存性を調べた。相転移点での振動モードの変化(消失、出現、分裂、振動数や半値幅の不連続な変化等)から構造相転移について総括的な考察を行った。特に、ラマン散乱においては、高波数域に現れる分子内振動モードの温度(圧力)変化と低波数域に観られるフォノンモードの変化を統一的に検討して、相転移点における有機分子の回転・配向状態の変化を議論した。さらに、ゼロ振動数周辺に現れる準弾性光散乱から有機分子の配向秩序(配位)状

態とその緩和カインेटィックスについての知見も得た。

## (2) 光吸収及び発光測定

温度変化または圧力誘起によっておこる相転移・構造変化を分光学的手法によって調べた（電子状態の変化）。また、この物質群の電子状態における次元性についても調べた。

## (3) 相転移点近傍の比熱解析

示差走査型熱量計（DSC）を用いて比熱測定を行った。相転移のエントルピー、ヒステリシス、カインेटィックスを明らかにした。

本研究では、鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の温度・圧力誘起相転移を、有機分子の回転・配向状態の変化に伴う  $[\text{PbX}_6]^{2+}$  の連結状態の変化（歪み等）として議論した。また、相転移による励起子状態の変化を光吸収と発光の温度および圧力依存性によって調べ、励起子系と格子系の相互作用における次元性について考察した。さらに、電子格子相互作用による構造変化（格子変形）について、次元という統一的視野に立って検討した。低次元系特有の自己束縛励起子や励起子ポーラロンが引き起こす格子変調や格子不安定化についても視野に入れて、低次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物が示す構造相転移現象を系統的に解釈することを試みた。

## 研究成果概要

### (平成10年度)

まず、次元を制御した鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物（3次元： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 、2次元： $(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_2)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$  ( $m=4, 6, 8, n=1, 2, X: \text{Cl, I}$ )、1次元： $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$  ( $X: \text{I, Br}$ )、0次元： $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の単結晶を溶液法によって作製した。これにより、構成要素である  $[\text{PbX}_6]^{2+}$  ( $X: \text{Cl, I, Br}$ ) の連結状態を

0次元から3次元まで変化させた試料が準備できた。これらの試料を用いて、(1) ラマン散乱および赤外吸収測定による振動モード解析、(2) 光吸収、光伝導、発光測定による電子状態の解析(2) 相転移点近傍の熱解析、によって鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の構造相転移現象における次元性を系統的に調べた。3, 2, 1次元系試料では、絶縁体バリア部として働く有機分子(アルキルアンモニウム基等)の回転・配向の秩序化に伴う逐次構造相転移のカイネティクスを振動モード解析および熱解析によって明らかにし、この物質系の相転移に見られる共通の特徴と系統性を見出した(日本物理学会1998年4月(千葉), 1998年9月(沖縄), 1999年3月(広島)で発表)。特に、1次元系試料では初めて逐次構造相転移(4相)の存在を明らかにし、構造相転移における電子状態の変化についても興味ある結果を得た。また、高圧下ラマン散乱実験より1次元系試料の圧力誘起相転移を確認した。一方、0次元系試料ではこのような逐次構造相転移は観測されなかったが、ある条件下で0次元から3次元への構造変化が確認できた。以上により、本研究の主題である「光励起下および高圧下での相転移現象全般を多体効果による協力現象の次元依存性として考察する」ための足がかりが確立した。

#### (平成11年度)

構成要素である $[PbX_3]^+$  (X: Cl, I, Br)の連結状態を0次元から3次元まで次元制御した鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の単結晶(平成10年度に作製)において、ラマン散乱測定(特に準弾性光散乱と低波数域ラマン散乱)、発光・光吸収・光伝導測定、高圧光物性測定によってこの物質系の相転移現象を系統性に調べた。1次元系試料においては、温度変化に伴う3つの逐次構造相転移に加えて、高圧下ラマン散乱実験より得られた有機分子内振動モードおよびフォノンモードの圧力依存性から、有機分子の回転・配向秩序化を伴う圧力誘起構造相転移が存在することを初めて明らかにした(日本物理学会1999年9月(盛岡))。また、構造相転移における電子状態の変化を光伝導測定によって調べた。2次元系試料においては、逐次構造相転移における有機分子の回転・配向のカイネティクスを準弾性光散乱によって調べ、低波数域ラマン散乱及び高波数域ラマン

散乱スペクトルの結果とも合わせて構造相転移の有機分子鎖長依存性（特に、鉛ハロゲン層と有機分子との力学的相互作用）を議論した（日本物理学会2000年3月（大阪））。さらに、25GPaまでの高圧下発光・光吸収測定により、圧力誘起直接-間接型転移によって10GPa近傍で励起子状態が完全に消失することを初めて見出した。この圧力誘起電子状態転移の有機分子鎖長依存性についての知見も得た。3次元系試料及び0次元系試料では、有機分子の分子内振動モード、フォノンモード、準弾性光散乱モードの温度変化から有機分子の回転・配向状態を調べ、また、電子状態の変化を発光の温度依存性から明らかにした（日本物理学会1999年9月（盛岡）,2000年3月（大阪））。以上の結果を系統的に考察することにより、この物質系の相転移に見られる共通の特徴と次元依存性を検討できた。

以下に、本研究期間に得られた主な結果を各試料ごとに簡単にまとめる。

(1) 3次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Xが0から1の全混晶比において単結晶を作製することができた。X線回折測定及び拡散反射測定から、格子定数、光学ギャップ、励起子エネルギーはハロゲンの混晶比Xに対して線形に変化することがわかった（図2、図3）。また、励起子束縛エネルギーは、誘電率の変化に従って、Xの増加と共に減少する（図4）。メチルアミン基の $\text{NH}_3$ 非対称変角モードのラマン線幅温度依存性からArrheniusプロットによってメチルアミン基の回転運動の活性化エネルギーを求めると

( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の場合を図5に示す)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ で1.55 kJ/mole、

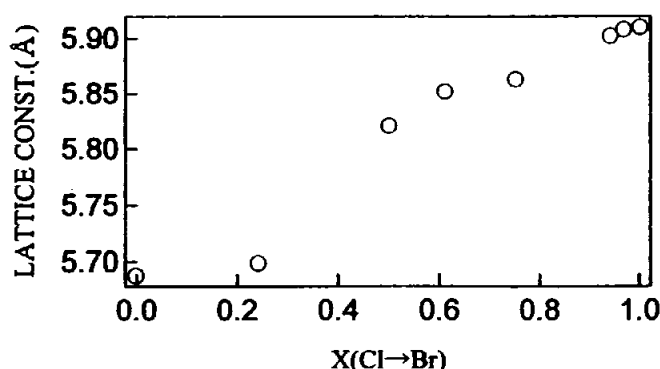


図2 立方晶格子定数の混晶比依存性（3次元系）

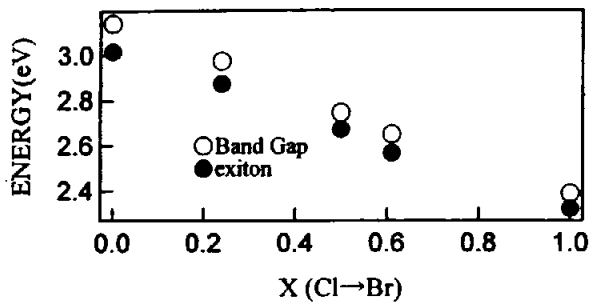


図3 光学ギャップ、励起子エネルギーの混晶比依存性 (3次元系)

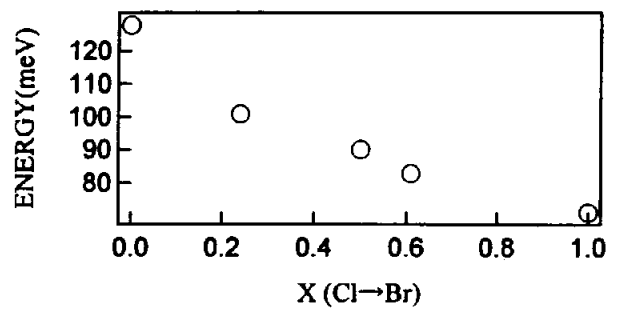


図4 励起子束縛エネルギーの混晶比依存性 (3次元系)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ で $2.84\text{kJ/mole}$ と見積もられた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ における活性化エネルギーが $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ のものより大きいのは格子定数の減少に伴ってメチルアミン基の回転運動がより強く拘束されるためであり、鉛ハロゲン系立方ペロブスカイト化合物においてハロゲンイオン半径が小さいものほど構造相転移温度が上昇することを説明している。

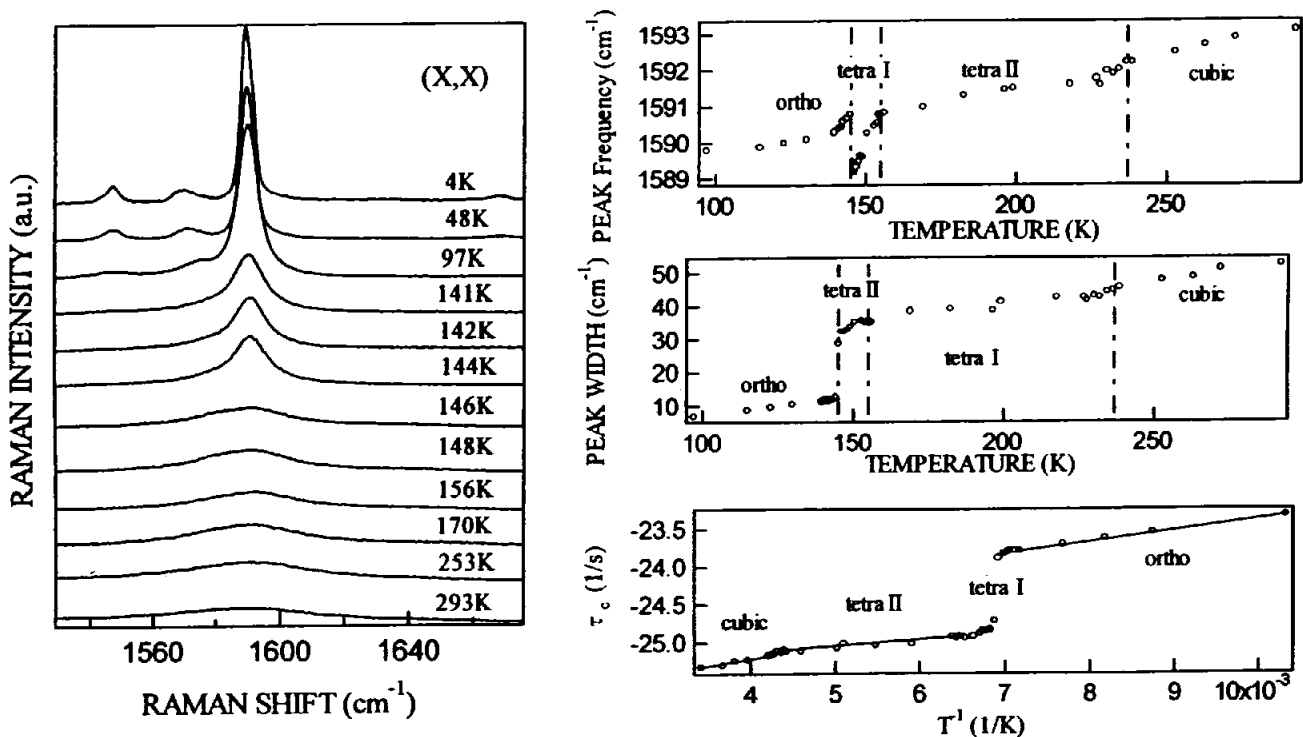


図5  $\text{NH}_3$ 非対称変角モード (ラマン散乱) の温度依存性 (3次元系)

$\tau_0 = 1/(2\pi cd)$ 、 $d$ : 半値全幅,  $c$ : 光速



CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>においては、ラマン散乱スペクトルの 0 cm<sup>-1</sup> 中心に現れる準弾性光散乱が相転移温度前後で顕著な変化を示すことを確認した。この結果からも、メチルアミン基の配向・回転緩和が相転移によって大きく変化していることがわかる。一方、混晶系においては、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub> で0.94 kJ/mole、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Cl<sub>0.76</sub>Br<sub>0.24</sub>)<sub>3</sub> で0.86 kJ/moleと見積もられた。混晶系における活性化エネルギーの低下は、ハロゲン元素のサイトランダム配置による[PbX<sub>6</sub>] 8面体 (X:ハロゲン元素) の歪みがメチルアミン基回転のカイネティクスに大きな影響を及ぼしているものと考えられる。混晶系においては、低波数域のフォノンモードの温度依存性においてもメチルアミン基の分子内振動モードの温度依存性においても相転移を示すような顕著な変化は観測されなかった。このことはDSCにおいて相転移が観測されなかったことと矛盾しないが、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>やCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>で観られるような相転移による振動モードの変化が温度変化と共に徐々に起こっているように見える。これは、この混晶系が低温で配向ガラス状態にあることを示唆しており、興味深い結果である。つまり、マクロには相転移は起こっていないが、ミクロ(局所的な)領域ではメチルアミン基の回転減衰・配向化が起こっているものと考えられる。

この物質の電子格子相互作用に関しては、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>の発光スペクトルの温度変化から考察した。低温では二つの束縛励起子発光(2.0 eVと2.15 eV付近)が観測されるが、前者は斜方晶から正方晶への相転移(145 K)で消失し、後者は70 K付近で消失する。また、自由励起子発光(室温で、2.2 eVと2.3 eV)は相転移温度で不連続にエネルギー位置が変化することがわかった。以上のことは、この系の電子状態における電子格子相互作用を考える上で重要である。

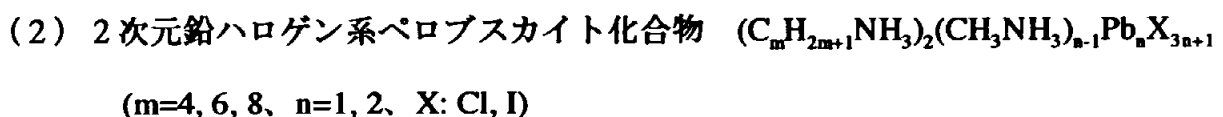


図6に  $(C_mH_{2m+1}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nCl_{3n+1}$  ( $\{n,m\}: \{1,4\}, \{1,6\}, \{1,8\}, \{2,4\}$ をそれぞれmonolayerC4、monolayerC6、monolayerC8、bilayerC4と呼ぶことにする)の光学反射スペ

クトルより得られた複素誘電率の虚数部スペクトルを示す。3次元構造  $\{n,m\}=\{\infty,1\}$  から2次元2層構造そして2次元1層構造へと変わっていくと、3次元構造では励起子吸収が2.9 eV付近であったのが次元の低下によって誘電的閉じ込め効果を受け励起子エネルギーは高エネルギー側へシフトしていくのがわかる。この物質系の相転移は図7のDSCの結果からわかるように、有機分子のチェーンが長くなり結晶中に占めるアルキルアンモニウムの体積が増すと図中の丸印で示したアルキルアミンの融点に近づいていく。前節の3次元試料と同様にbilayerC4においてメチルアミン基のC-N伸縮モードのラマン線幅温度依存性（図8）からArrheniusプロットによってメチルアミン基の回転運動の活性化エネルギーを求めると3.59 kJ/moleとなった。こ

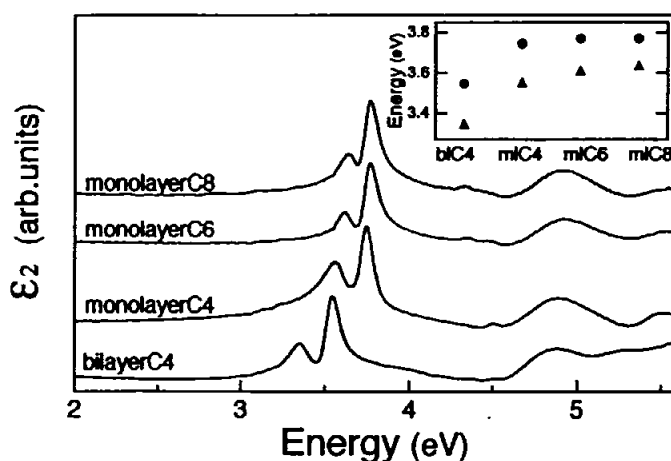


図6  $\epsilon_2$ スペクトル（2次元系）

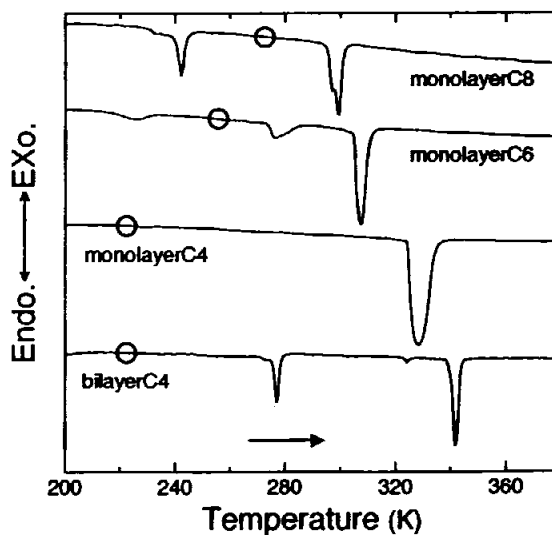


図7 DSC曲線（2次元系）

の値は3次元系 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ の2.84 kJ/moleと比べると大きくなっており、このことは2次元2層構造ではメチルアミン基の回転運動がより強く拘束され構造相転移温度が3次元構造と比較して上昇していることを説明している（3次元：170 K、bilayerC4：277 K）。

$(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  ( $m=4, 6, 8$ をそれぞれ $\text{C}_4\text{-PbI}_4$ 、 $\text{C}_6\text{-PbI}_4$ 、 $\text{C}_8\text{-PbI}_4$ と呼ぶことにする)のフォノンモードが現れている低波数域ラマン散乱スペクトルの温度依存性を図9に、

800~1000  $\text{cm}^{-1}$  域のアルキルアンモニウム基の分子内振動モードの温度依存性を図10に示す。この物質系の構造相転移は、 $\text{C}_4\text{-PbI}_4$ で274 K、 $\text{C}_6\text{-PbI}_4$ で348 K、 $\text{C}_8\text{-PbI}_4$ で244 Kと307 Kに現れ、 $\text{C}_4\text{-PbI}_4$ の274 Kと $\text{C}_8\text{-PbI}_4$ の244 Kはorange-yellow転移と呼ばれている電子状態の顕著な変化を伴う構造相転移温度である。図9、図10からわかるように、このorange-yellow転移ではフォノンモードにおいてもアルキルアンモニウム基の分子内振動モードにおいても顕著な不連続変化がみられ、アルキルアンモニウム基の回転・配向状態の変化が $[\text{PbI}_6]$  8面体の連結から成る半導体井戸部の層構造に大きな影響を及ぼしていることがわかる。orange-yellow転移が観測されない $\text{C}_6\text{-PbI}_4$ においては、フォノンモードにもヘキシルアンモニウム基の分子内振動モードにも顕著な温度変化は観られず、この試料においては半導体井戸部の層構造に大きな変化が起こっていないことがわかる。

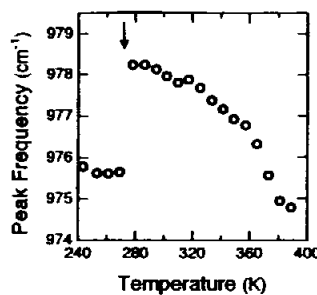
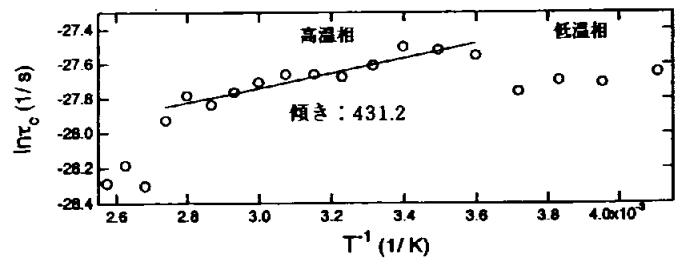
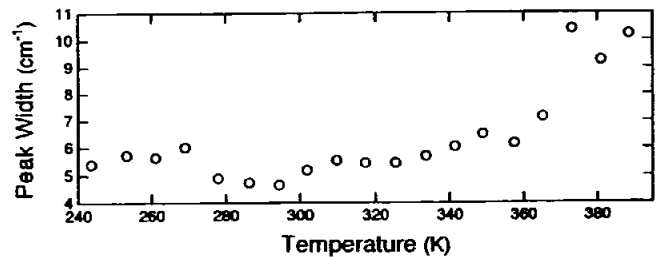
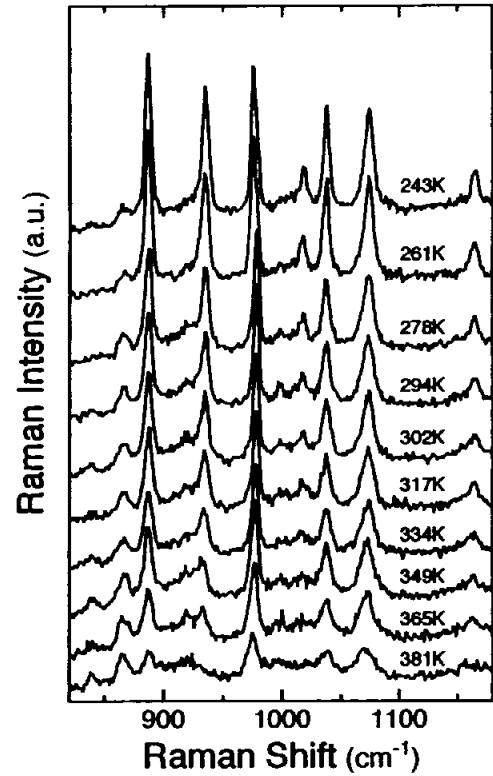


図8 C-N伸縮モード  
(ラマン散乱)の  
温度依存性  
(2次元系)

$$\tau_0 = 1 / (2\pi cd)$$

d : 半値全幅, c : 光速

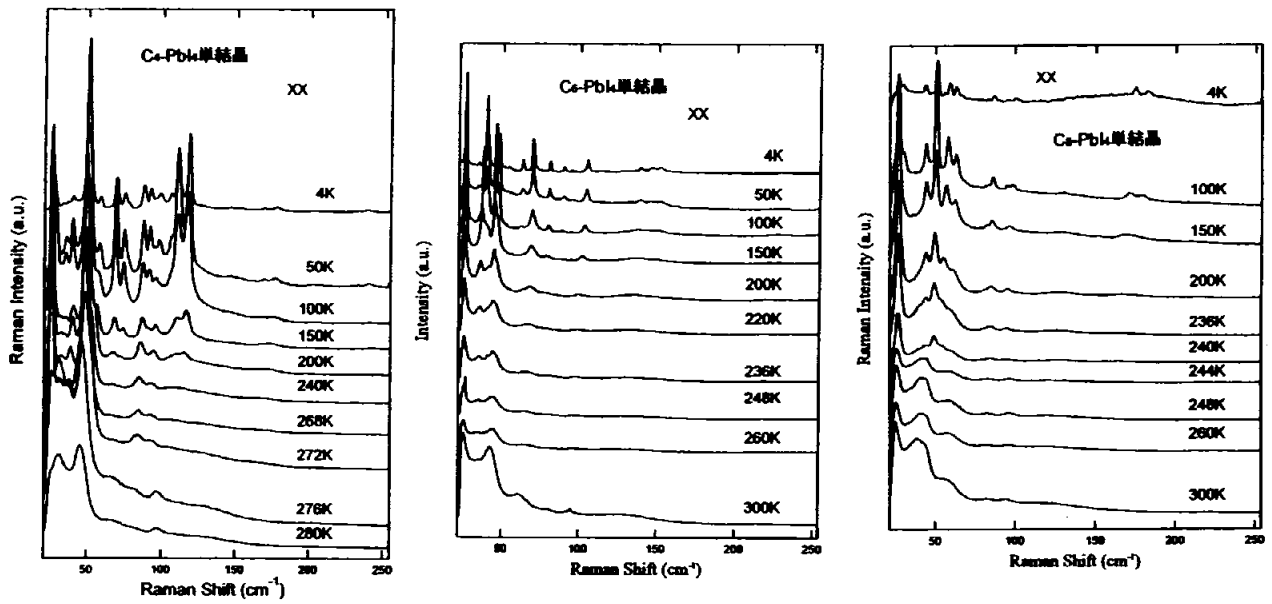


図9 低波数域ラマン散乱スペクトル (xx偏光) の温度依存性 (2次元系)

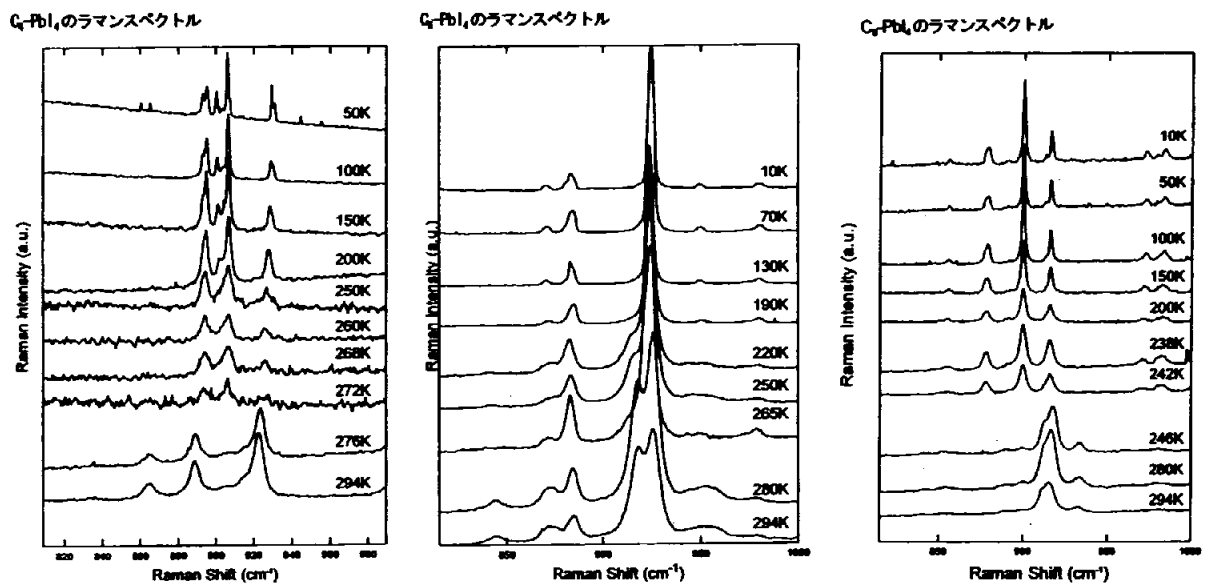


図10 アルキルアンモニウム基の分子内振動モードの温度依存性 (2次元系)

(3) 1次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物  $C_5H_{10}NH_2PbI_3$

$C_5H_{10}NH_2PbI_3$  は  $[PbI_6]$  8面体が面共有によって連結した1次元構造を有する。この物質においては、励起子等の光学的性質が精力的に調べられてきたが、構造相転移の存在はこれまでに確認されていなかった。我々は、図1-1に示すようにDSC測定によって4相、I, II, III, IV、(3つの相転移;  $T(1)=248\text{ K}$ 、 $T(2)=253\text{ K}$ 、 $T(3)=284.5\text{ K}$  ※これらの温度は昇温過程と降温過程でのヒステリシスを考慮して決定した) を初めて確認した。 $T(1)$ 、 $T(2)$ での相転移のエンタルピーはそれぞれ  $4.7\text{ kJ/mole}$ 、 $2.4\text{ kJ/mole}$  と求まった。これらの値は、3次元系物質  $CH_3NH_3PbI_3$  の相転移点  $161.4\text{ K}$  及び  $330.4\text{ K}$  でのエンタルピー変化とほぼ同程度である。このことは、これらの相転移がピペリジン基の回転・配向状態の変化を伴ったものであることを示唆しており、後述のラマン散乱結果とも矛盾しない。一方、 $T(3)$ の相転移ではX線回折の温度変化においてドメイン分裂が観測され、 $T(1)$ 、 $T(2)$ とは異なる性質の構造相転移であると考えら

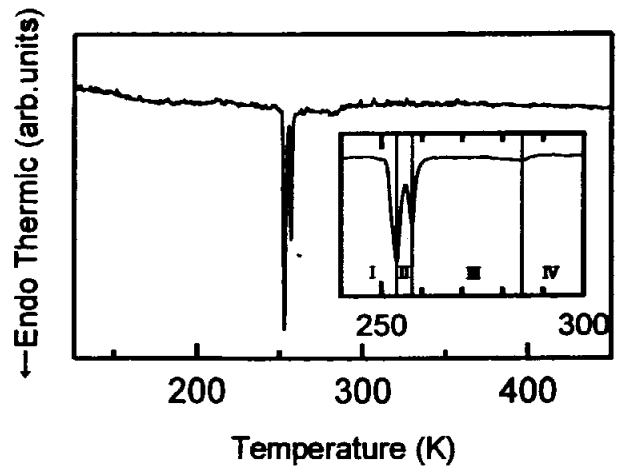


図1-1 DSC曲線 (1次元系)

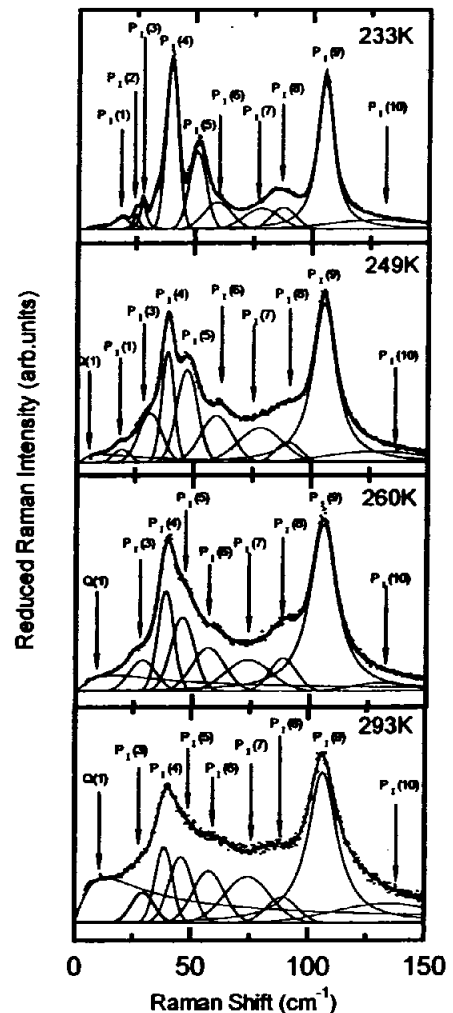


図1-2 低波数域ラマン散乱スペクトル (1次元)

れる。

低波数域のラマン散乱スペクトルに現れるフォノンモード及び  $0\text{ cm}^{-1}$  中心の準弾性光散乱モードを図 1 2 に示す。図 1 3 に各フォノンモードの振動数と半値全幅の温度依存性を示す。図 1 3 に見られるようにすべてのフォノンモードが T(1), T(2) で不連続な変化をする。  $110\text{ cm}^{-1}$  に現れる  $P_1(9)$  モードは他のフォノンモードとは異なり、(II-III) 相転移で顕著な振動数変化を示している。このモードは他のフォノンモードとは著しく異なる励起光エネルギー依存性を持ち、励起光エネルギーが励起子準位に近づくと共鳴的に強度が大きくなることから  $[\text{PbI}_6]$  8 面体チェーンモードであると解釈できる。

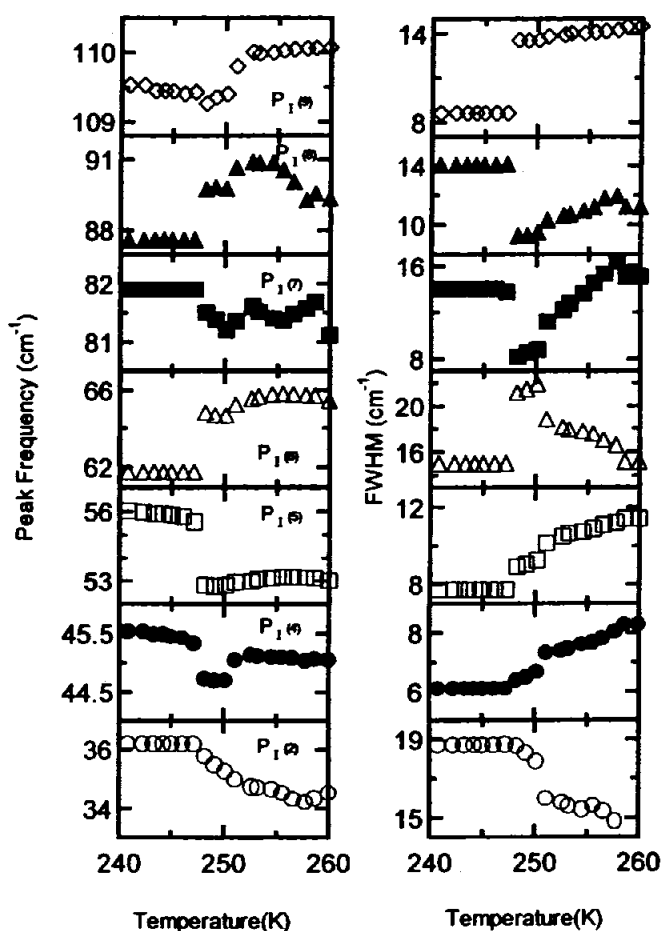


図 1 3 フォノンモードの振動数及び半値全幅の温度依存性 (1 次元系)

ラマン散乱で観測されたピペリジン基  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]^+$  の分子内振動モードは、ピペリジン分子の分子内振動モードが分子対称性の低下によって分裂またはラマン活性となったものとして解釈できる。この対称性の低下は主に結晶場や  $[\text{PbI}_6]$  8 面体チェーンとの相互作用によって起こっている。ピペリジン基の分子内振動モードの温度依存性の例として、  $790\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  に現れる 6 員環モードと  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  に現れる C-H 伸縮モードの温度依存性を図 1 4 と図 1 5 にそれぞれ示す。これら分子内振動モードにおいてもフォノンモードと同様に T(1), T(2) で不連続な変化をすることがわかる。さらに、H-C-C twisting モードの半値全幅の温度依存性から Arrhenius プロットによってピペリジン基の

回転運動の活性化エネルギーを求めると、phase IIで16.2 kJ/mole、phase IIIで2.61 kJ/moleと求まった (図 1 6)。phase IIIの値は、3次元系及び2次元2層構造系の高温相において求まったメチルアミン基の回転運動の活性化エネルギーの値とほぼ同程度となっている。

鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の構造相転移は1, 2, 3次元系とも有機分子の回転・配向状態の秩序化によって引き起こされる。つまり、これらの物質の高温相では、有機分子はランダムな配向状態にあり、異なるいくつかの配位状態をとりうるものと考えられる。この配位状態間では分極緩和が起こり、そのため  $0 \text{ cm}^{-1}$  を中心とした準弾性

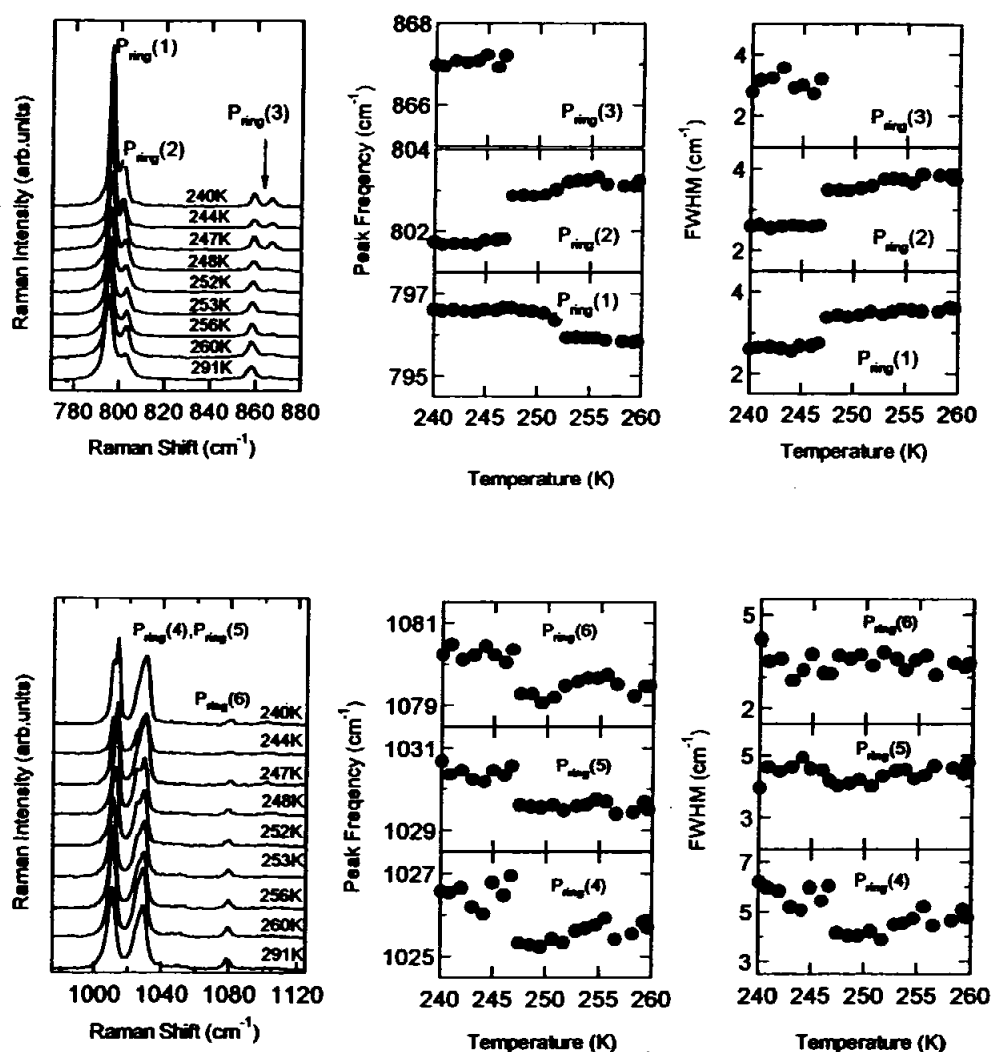


図1 4 ピペリジン基の6員環モードの温度依存性 (1次元系)

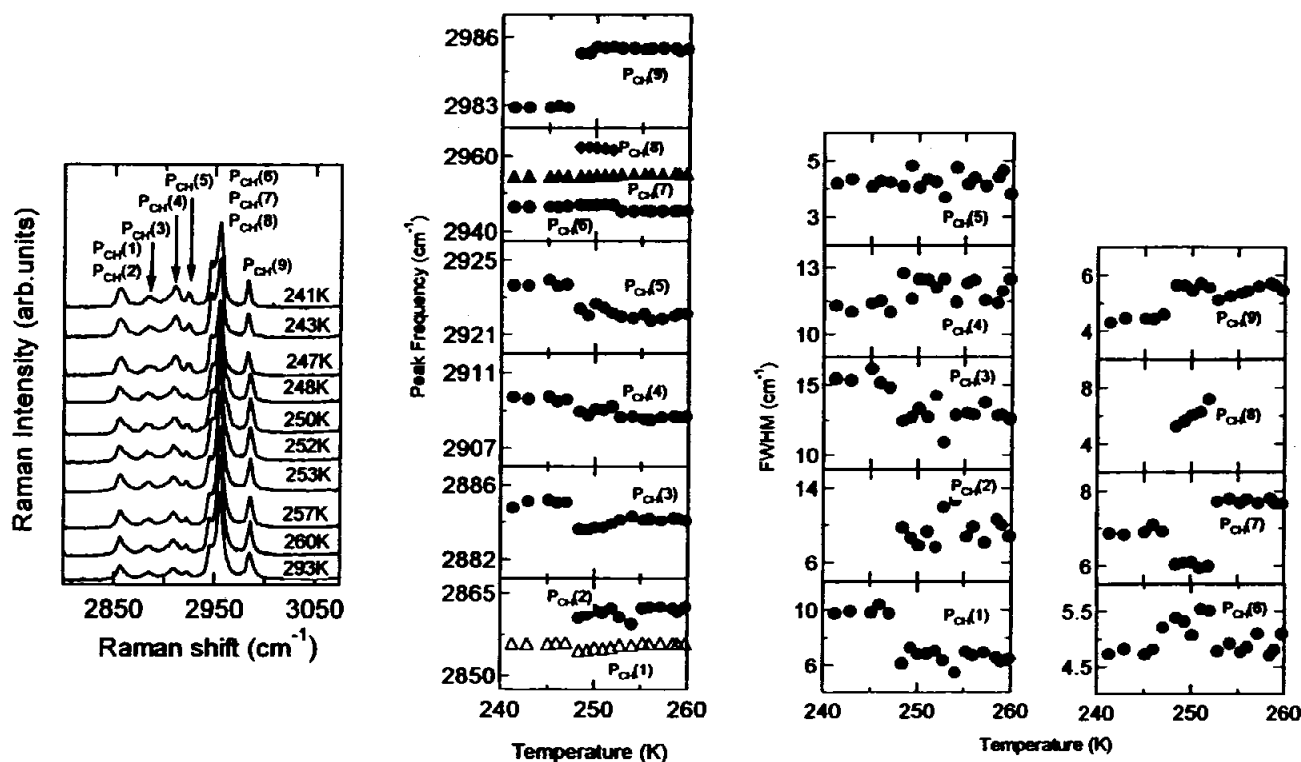


図 1 5 ピペリジン基のC-H伸縮モードの温度依存性（1次元系）

光散乱が生じる。低波数ラマン散乱スペクトルにおいてフォノンモード解析を行う際、 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ においてもこの準弾性光散乱モードを考慮する必要があった（図 1 2 の Q(1)モード）。図 1 7 に  $C_5H_{10}NH_2PbI_3$  の準弾性光散乱モードの強度  $C$  及び分極緩和時間  $\tau$  の温度依存性を示す。phase I においては準弾性光散乱モードは観測されず、phase I ではピペリジン基が回転・配向において秩序化していることがあらためて確認された。分極緩和時間  $\tau$  の Arrhenius プロットから phase III でのピペリジン基の配位間緩和の活性化エネルギーを求めると 4.6 kJ/mole となった。この値は、分子内振動モードの半値全幅から求めた回転運動の活性化エネルギーとほぼ同程度である。

以上のラマン散乱スペクトルの温度変化から、振動モードは（I-II）相転移でも（II-III）相転移でも不連続な変化をしているが、（I-II）相転移の方がより顕著な変化を示していることがわかった。詳細な振動モード解析から、（I-II）相転移は 2 次元系や 3 次元系試料でも観られるような有機分子（この場合はピペリジン基）の回転及



び配向の秩序化を伴った構造相転移であることがわかった。しかし、この1次元系物質では、半導体井戸部となる鎖構造が[PbI<sub>2</sub>] 8面体の面共有によって構成されているため、ピペリジン基の回転・配向秩序化が起こっても[PbI<sub>2</sub>] 8面体とその連結状態にあまり大きな影響を与えないと考えられる。その結果、相転移点での電子状態の変化は小さく、2次元系や3次元系の相転移点で観られるような顕著な電子状態の変化は観測されない。

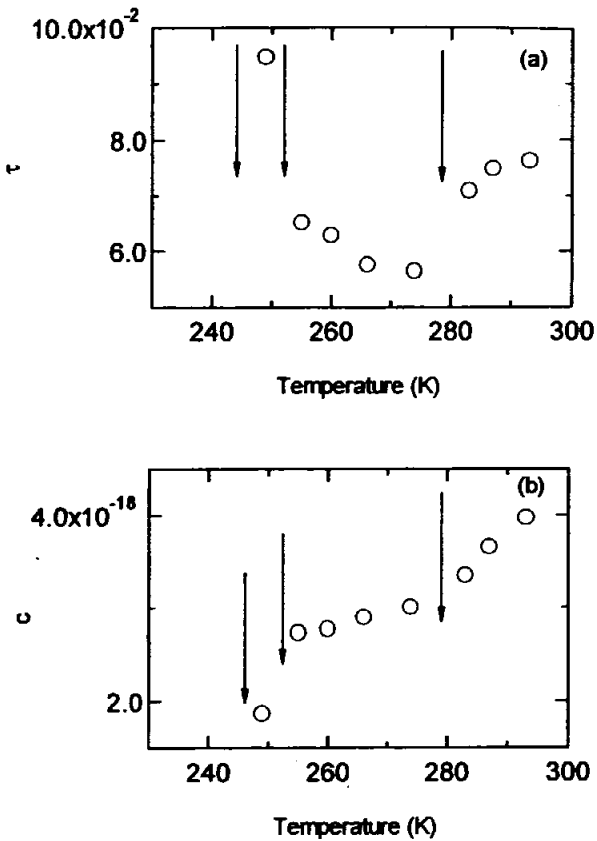


図17 準弾性光散乱モードの強度C及び分極緩和時間 $\tau$ の温度依存性 (1次元系)

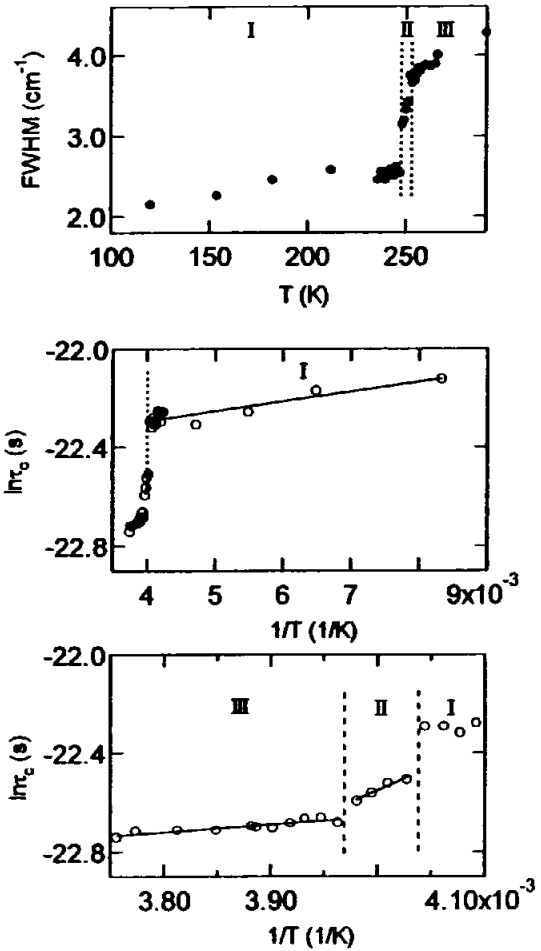


図16 ピペリジン基のH-C-C twistingモードの半値全幅の温度依存性と $\tau_0$ のArrheniusプロット (1次元系)

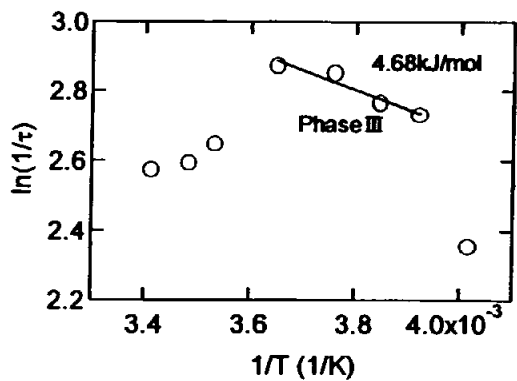


図18 分極緩和時間 $\tau$ のArrheniusプロット (1次元系)

我々は1次元系 $C_3H_{10}NH_2PbI_3$ の高圧下ラマン散乱実験より0.4 GPa付近で圧力誘起相転移を初めて確認した。ピペリジン基の分子内振動モードの圧力依存性の例として、790~880  $cm^{-1}$ に現れる6員環モードの圧力依存性を図19に示す。振動数、

半値全幅とも0.4GPa近傍で不連続な変化をしていることがわかる。この変化は、これらのモードの温度依存性に見られた248 Kの相転移温度での変化(図14)と類似している。

このことから、この圧力誘起相転移がピペリジン基の回転・配向の秩序化によって引き起こっているものと推測できる。図20にはピペリジン基のexternalフォノンモードの振動数及び半値全幅の圧力依存性を示す。

これらのモードにおいても0.4 GPa近傍で振動数の不連続な増加と半値全幅の不連続な減少が見られる。しかし、 $[PbI_6]$  8面体の面共有連結か

ら成る1次元鎖のexternalフォノンモードにおいては、この圧力誘起相転移で半値全幅の不連続な減少は観られたものの振動数には顕著な変化は観られず、この1次元系物質ではピペリジン基の回転・配向秩序化が起こっても $[PbI_6]$  8面体とその連結状態にあまり大きな影響を与えないことがこの結果からも示された。

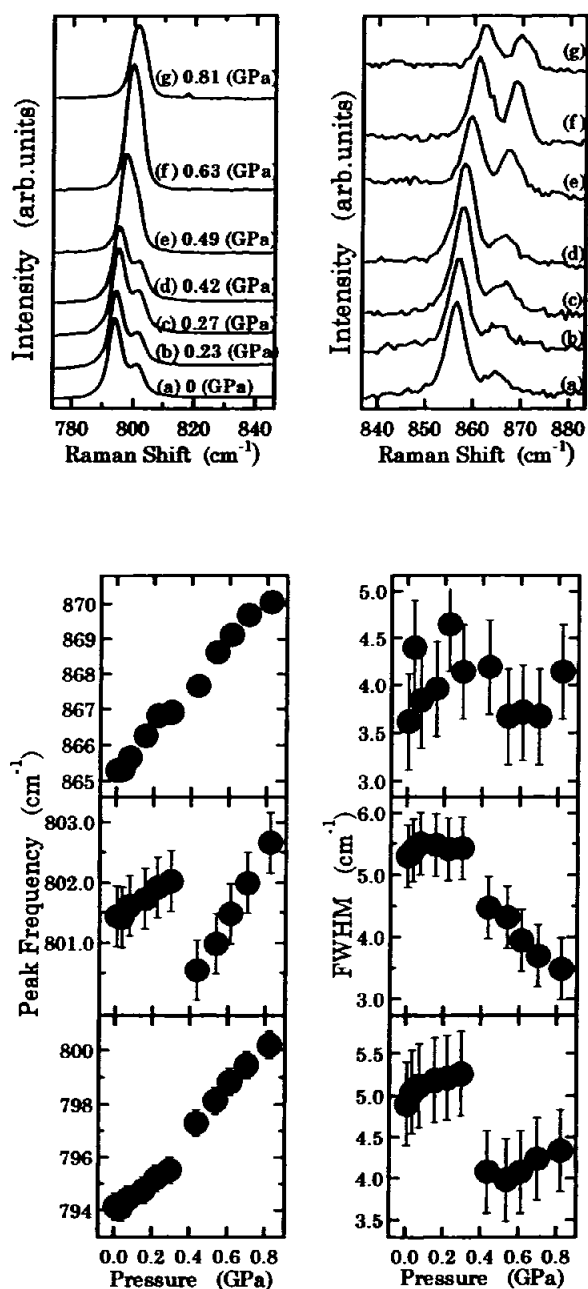


図19 ピペリジン基の6員環モードの圧力依存性(1次元系)

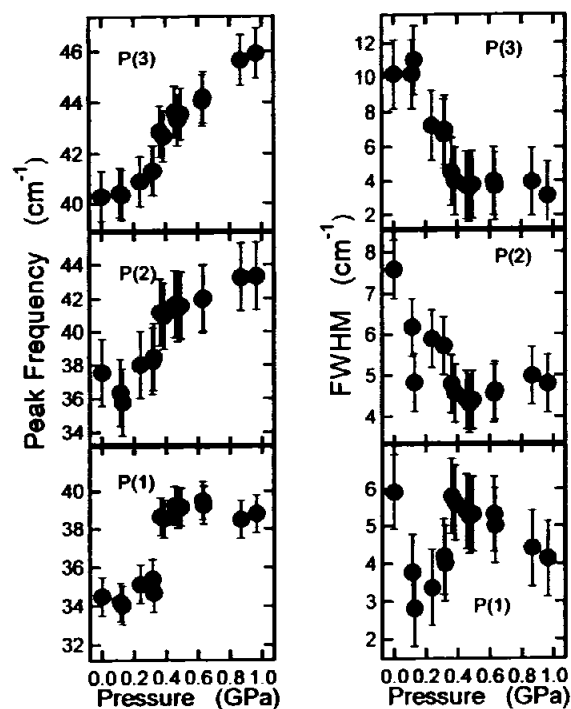


図 2 0 ピペリジン基のexternalフォノンモードの振動数及び半値全幅の圧力依存性（1次元系）

#### (4) 0次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0次元系物質の物性研究においては、これまでに光学的性質を調べた研究がわずかにあるのみでまだまだ不明な点が多い。この0次元系物質は、ある条件下で水分子の解離により0次元構造から3次元系構造へと構造変化を起こす。我々は室温から20 Kまでの温度領域で、低波数域ラマン散乱に現れるフォノンモード及びメチルアミン基、水分子の分子内振動モードの温度依存性を調べた。図 2 1 にフォノンモードの温度依存性を、図 2 2 に  $\text{CH}_3$  対称変角振動  $A_1$  モード (P1)、 $\text{CH}_3$  非対称変角振動 E モード (P2)、 $\text{NH}_3$  対称変角振動  $A_1$  モード (P3)、 $\text{NH}_3$  非対称変角振動 E モード (P4)、 $\text{H}_2\text{O}$  振動  $A_1$  モード (P5) の温度変化を示している。図からもわかるように、振動数及び半値全幅ともに温度に対して連続的に変化しており、3、2、1次元系物質で共通にみられた有機分子の回転・配向状態の変化を伴う逐次構造相転移は現在までのところこの1次元系物質では観測されていない。原因としては、 $[\text{PbI}_6]$  8面体ドットの配向配位のエントロピーが大

きいことやメチルアミン基を橋渡ししている水分子の存在等が考えられる。

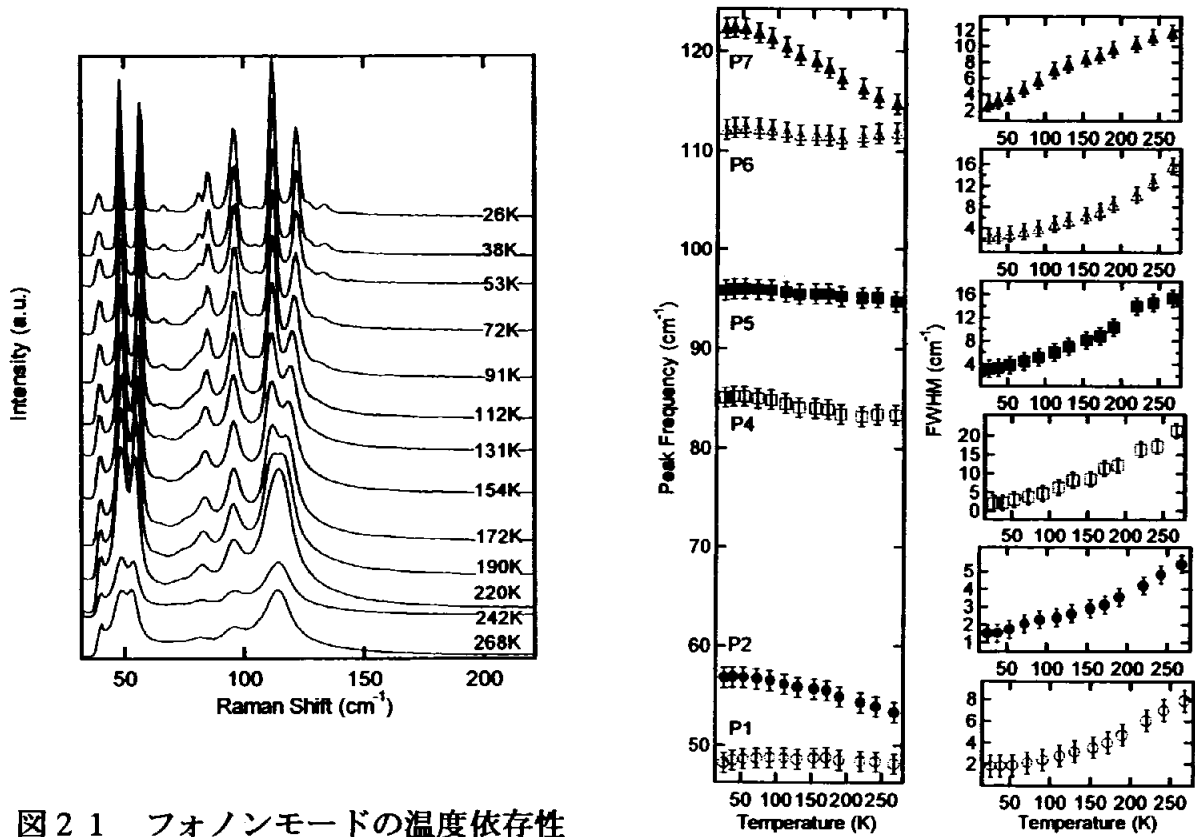


図 2.1 フォノンモードの温度依存性 (0次元系)

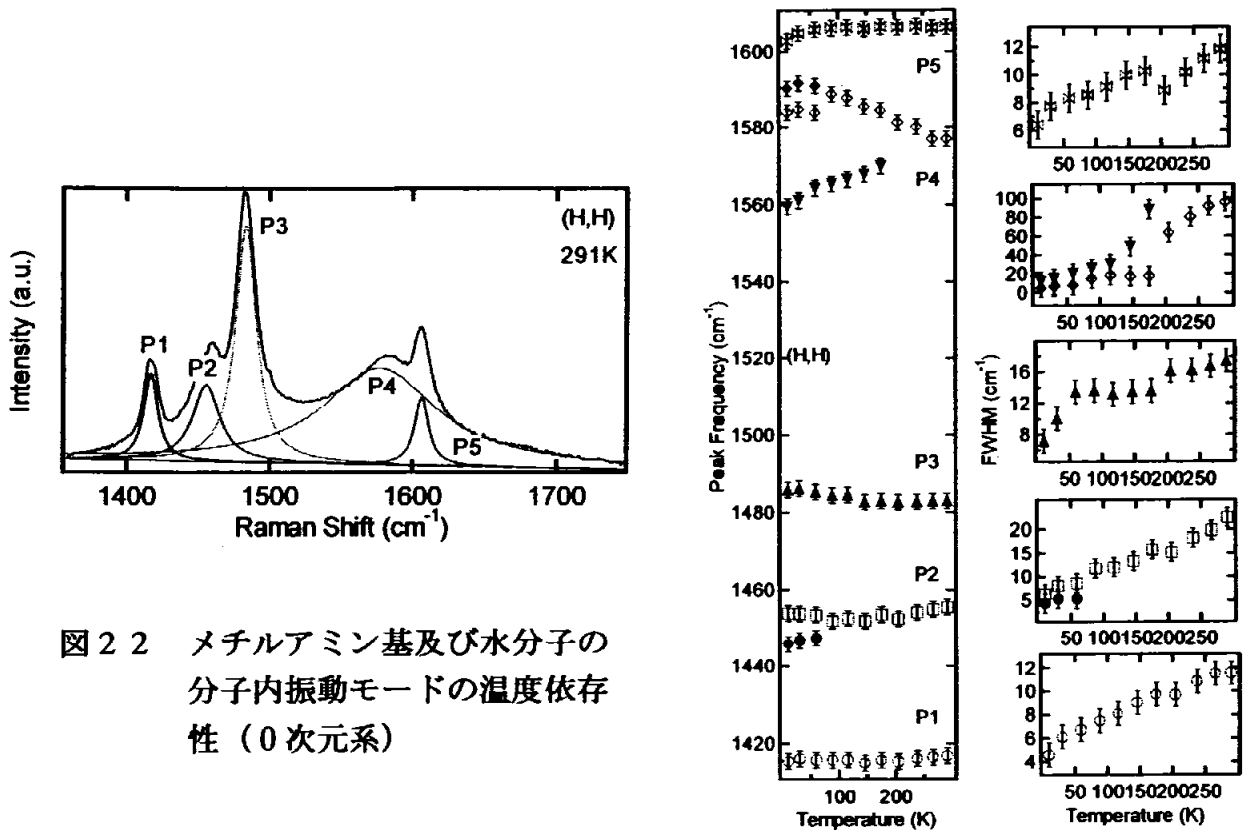


図 2.2 メチルアミン基及び水分子の分子内振動モードの温度依存性 (0次元系)

本研究は、以下の方々の協力のもとで行われた。

飯田憲司 平成7, 8年度筑波大学理工学研究科

大石諭 平成8年度筑波大学基礎工学類、平成9, 10年度筑波大学工学研究科

梶原敏彦 平成9年度筑波大学基礎工学類、平成10, 11年度筑波大学工学研究科

秋山智基 平成9年度筑波大学基礎工学類

市川敬 平成10, 11年度筑波大学理工学研究科

北村直紀 平成10年度筑波大学基礎工学類、平成11年度筑波大学理工学研究科

鈴木貴之 平成10年度筑波大学基礎工学類、平成11年度筑波大学理工学研究科

増井淳 平成10年度筑波大学基礎工学類、平成11年度筑波大学理工学研究科

以下の頁は著作権者の許諾を得ていないため、公表できません。

p. 29 ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.