

Title	Physico-chemical Study of Some Perovskite-type Methyl-ammonium Trihalogenometallates
Author(s)	山室, 憲子
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3060224">https://doi.org/10.11501/3060224</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	山室憲子
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10099 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Physico-chemical Study of Some Perovskite-type Methylammonium Trihalogenometallates (メチルアンモニウムを含むペロブスカイト型結晶の物理化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 菅 宏 (副査) 教授 河合 七雄 教授 徂徠 道夫

### 論文内容の要旨

メチルアンモニウムイオン ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , 以降MAイオンと略す) を含む 5 種のペロブスカイト型結晶 [ $\text{MAPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{MASnX}_3$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )] の最高温相はいずれも立方晶構造をとる。MAイオンは結晶内において自身の占めるサイトの対称性を満足するため、C-N軸自身およびC-N軸回りに無秩序な配向をとる。これらの化合物について、MAイオンの低温における配向秩序化過程および運動状態を明らかにする目的で、種々の実験手段（赤外スペクトル測定、熱容量測定、誘電率測定、粉末X線解析）を用いて研究した。さらに、高圧下における相転移挙動に注目し、高圧DTAを行った。また、Sn化合物について電気伝導度測定を行った。

( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ) 熱容量測定から、塩化物は 171.5K, 177.2K に、臭化物は 148.8 K, 154.0K, 236.3 K に、ヨウ化物は 161.4K, 330.4K に相転移を観測した。全ての相転移は秩序-無秩序型の一次転移であった。誘電率測定の結果、立方晶相ではMAイオンのC-N双極子は無秩序な状態にあり、斜方晶では秩序化していることが分かった。種々の実験の結果を総合することにより、立方晶相では、MAイオンはC-N軸自身、C-N軸回りの両方に関して無秩序な状態にあるが、正方晶相ではそのうちの一部が、そして斜方晶相では完全に秩序化するというモデルが考えられる。0.1-200MPa の圧力範囲における高圧DTAの結果から、3つの化合物すべてに3重点が存在し（塩化物：75.1MPa, 175.7K, 臭化物：43.2MPa, 152.9K, ヨウ化物：84.8MPa, 176.2K）、多くの相境界線が負の傾きをもつ複雑な  $P-T$  相図が得られた。

( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ) 熱容量測定の結果、臭化物では 46.0K, 188.2K, 213.0K, 229.4K に、ヨウ化物では 98.5K, 109.4K, 114.7K, 150.5K, 273.3K に相転移を見いだした。Sn化合物の相転移は、転移の次数、

転移エントロピーの大小の点でPb化合物とは随分異なっていた。電気伝導度測定から、臭化物では229.4Kの相転移が半導体-絶縁体転移であることが判った。また、ヨウ化物は相転移で顕著な電気伝導度の変化を示さず、全測定温度域で金属的であった。高圧DTAの結果、臭化物ではほぼ直線の単純な相境界が得られたが、ヨウ化物では狭い範囲に2つの3重点(59MPa, 99.4Kと98MPa, 106K)をもつ複雑な相図が得られた。

これら5つの化合物の転移エントロピーの総和は約 $22-29 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とほぼ等しく、最高温相で同程度の配向無秩序があることが分かった。転移温度とハロゲン置換効果の関係を、パッキングの観点から議論した。

### 論文審査の結果の要旨

対称性の低い $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (MA) イオンを含む一連のペロブスカイト型結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  (M: 2 価金属, X: ハロゲン) は高温で立方晶構造をとり、MAイオンは高度の配向無秩序を示すが、冷却によって逐次的に相転移を起こす。山室氏は熱容量、赤外、誘電率、電気伝導など幅広い手段を用いてM=Sn, Pbの各化合物について、MAイオンの運動状態および秩序化過程を詳細に研究した。とくにSn化合物については臭化物に対して新しい絶縁体-半導体転移を発見し、ヨウ化物に対しては合成法に応じて相転移、またはガラス転移のみを示す2種類の立方晶の存在を発見するなど、この種ペロブスカイト型結晶の物性解明に大きく寄与した。依って本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。