

CH₃NH₃SnI₃の熱および電気的性質 —— 相転移する試料としない試料 ——

標題の化合物は、CH₃NH₃⁺イオンの対称性(C_{3v})が低く極性を持つにも拘らず、室温で理想的な立方ペロブスカイト型構造をとります。CH₃NH₃⁺イオンは立方晶相のサイトの対称性を充たすため、無秩序な配向をとっています。この配向無秩序は、低温で秩序化することが期待されます。既に高温相が同じ構造をとるCH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I), CH₃NH₃SnBr₃の熱容量測定を行い、それぞれ秩序化の過程は異なりますが、転移エントロピーの総和は約24~29 JK⁻¹mol⁻¹であることを報告しました(本レポートNo. 10, 12参照)。本化合物について既にDTA測定から273 Kに相転移が報告されていますが、メスバウアー測定から85 Kにおいても立方晶である可能性も示唆されています。

もう1つの興味は電気的性質です。本化合物は室温で(半) 金属的な電気伝導度を示します。一方、CH₃NH₃SnBr₃は室温において半導体的な電気伝導度を示しますが、229 KでCH₃NH₃⁺

イオンの秩序化にともない絶縁体に転移します(本レポートNo. 12参照)。

今回、低温における熱的及び電気的性質を明らかにする目的で熱容量測定と直流電気伝導度測定を行いました。低温においてCH₃NH₃⁺イオンがどのように秩序化するかと興味深いところです。相転移に伴い電気伝導度が大きく変化することも期待されます。また、試料の室温構造を確認するために粉末X線回折実験を行いました。

試料は固相反応により合成しました。この際反応温度の違いにより、挙動の異なる2種類の試料、T試料(約200℃で合成)とG試料(約300℃で合成)を得たので、両試料について測定を行いました。

図1に両試料の室温における粉末X線回折パターンを示します。これらはピーク位置のみならず強度比まで一致しており、両試料の室温構造の違いは認識できません。

図2に両試料の熱容量を示します。T試料(○)には98.5 K(F), 109.4 K(F), 114.7 K(F), 150.5 K(H), 272.3 K(F)に熱容量ピークが観測されました。(F)は一次転移を、(H)は高次転移を示します。一方、G試料(△)には顕著な熱容量異常は観測されませんでした。

図3にG試料の自発的温度ドリフト速度の温度変化を示します。急冷試料(○)では発熱から吸熱へのドリフト変化が観測されました。アニール試料(△)では発熱ドリフトはほとんど観測されず吸熱ドリフトが観測されました。これらのドリフト変化及びアニール効果はガラス転移特有の現象です。従って、G試料は相転移を示さず、ガラス転移(ガラス転移温度:129 K)を示すことが明らかになりました。

図4にT試料の転移エントロピーの温度変化を示します。272.3 Kの転移エントロピー($R \ln 4.7$)は、転移が秩序無秩序型であることを示しています(ただし、150.5 Kの転移エントロピーを含みます)。全転移エントロピーの総和22.0 JK⁻¹mol⁻¹は、CH₃NH₃SnBr₃およびCH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I)の転移エントロピーとほぼ同じ値であり、高温相における

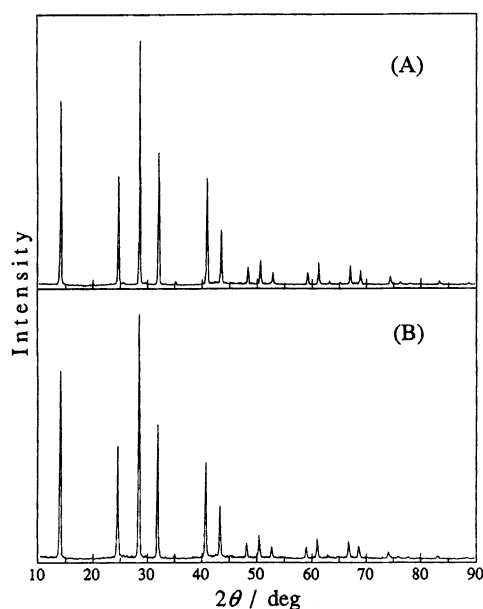


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of CH₃NH₃SnI₃. (A), CH₃NH₃SnI₃ (T); (B), CH₃NH₃SnI₃ (G).

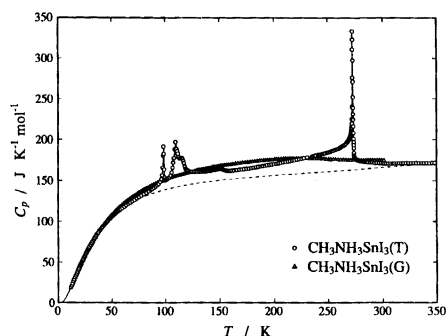


Fig.2 Molar heat capacity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (T) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (G).

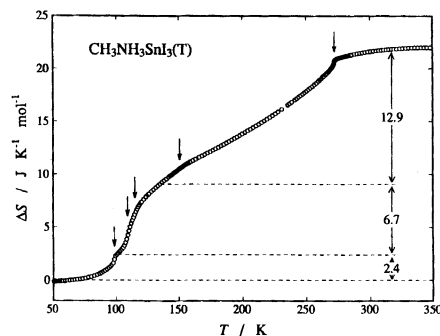


Fig.4 Temperature dependence of the accumulated transition entropy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (T).

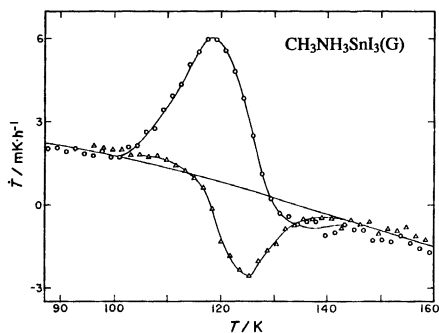


Fig.3 Spontaneous temperature drift rates in glass transition region of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (G). $\circ$, cooled at 10 K min^{-1} ; $\triangle$, annealed at 115 K for 24 h.

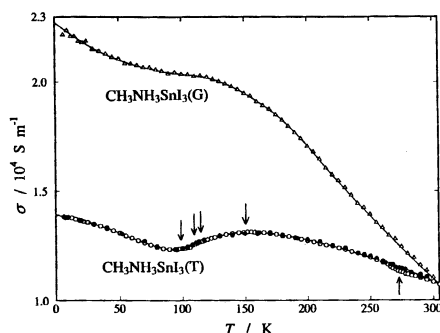


Fig.5 Temperature dependence of the dc conductivity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3(\text{T})$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3(\text{G})$.

CH_3NH_3^+ イオンの配向無秩序が同程度であることを示唆しています。また、両試料のエントロピーを、補外により熱容量が一致する温度400 Kについて見積もると、両者の差はわずか $1.2 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ でした。従って、G試料は相転移を示さないにも拘らず、低温では CH_3NH_3^+ イオンの配向エントロピーの大部分を失うと結論されます。

図5にG試料($\triangle$)とT試料($\circ$, $\bullet$)の直流電気伝導度を示します。矢印は熱容量測定から決定した相転移温度を示します。T試料において、転移温度で大きな変化は観測されず、微少な変化及びヒステリシスのみが観測されました。T試料の伝導度は90~150 Kの温度範囲で昇温にともなって増加しており、半導体的な挙動を示す領域が存在しますが、この領域を除けば、

T試料、G試料ともに測定温度範囲で金属的であり、非常によく似た温度依存性を示しました。従って本化合物では、 CH_3NH_3^+ イオンの配向秩序化は電気的性質にほとんど影響を及ぼさないと結論されます。

このように、G試料とT試料の熱的、電気的性質が明らかになりました。また、臭化物とヨウ化物とでは、 CH_3NH_3^+ イオンの配向秩序化は同程度であるにも拘らず、電気的性質との相関は全く異なるという興味深い結果が得られました。これらの化合物の秩序化メカニズムを比較するために、低温相の構造解明が望まれます。

山室憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第27回熱測定討論会(京都), 3206A (1991)。