

CH₃NH₃SnX₃ (X=Br, I) の高圧相図

表題の化合物は、ともに室温で立方ペロブスカイト型構造をとります。また室温で、臭化物は半導体的な電気伝導度を、ヨウ化物は(半)金属的な電気伝導度を示します。低温において、CH₃NH₃⁺イオンの配向無秩序がどのように秩序化するのか、電気的性質はどのように変化するのかという問題については、既に熱容量測定、電気伝導度測定(誘電率測定)の結果を報告しました(本レポートNo.11, 13参照)。

今回、これらの化合物の高圧における相挙動に注目し、高圧 DTA 測定を行いました。圧力下での実験は、 p - T 相図を決定し、相転移温度の圧力依存性から相転移機構に関する知見をもたらします。我々は既に、高温相が同じ構造をとるCH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I)について、これら3つの化合物の全てが100 MPa以下の低い圧力で3重点を持つこと、複雑な p - T 相図を示すことを明らかにしました(本レポートNo. 11参照)。今回の化合物についても、興味深い p - T 相図が期待されます。

図1に臭化物の実測DTA曲線(昇温方向)を示します。常圧では2つの吸熱ピークが観測されました。加圧すると、高温側のピークはわず

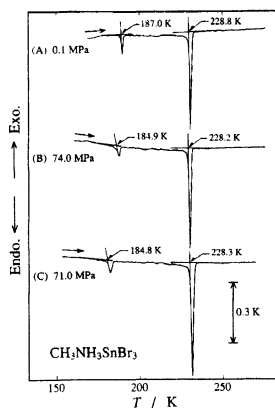


Fig.1 DTA curves of CH₃NH₃SnBr₃ under pressure. The curves (A) and (B) were obtained by using He gas as the pressure transmitting medium and (C) by N₂ gas.

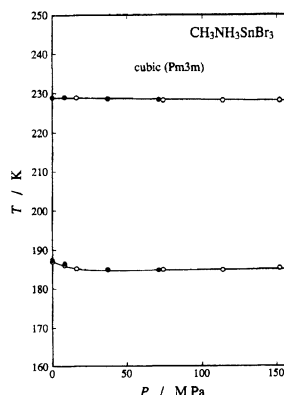


Fig.2 p - T phase diagram of CH₃NH₃SnBr₃ crystal.

かに低温にシフトしました。低温側のピークは40 MPa付近までは低温にシフトしましたが、それ以上ではほとんど圧力に依存しませんでした。得られた p - T 相図を図2に示します。今回観測されなかった転移(常圧の熱容量測定で46.0 Kと213.0 K)は、図中に示していません。

ヨウ化物では、常圧において昇温方向で、3つのピークが100 K, 110 K, 271 Kに観測されました。図3に低温領域の実測 DTA 曲線(昇温方向)を示します。矢印で示したスケールからも分かるようにどれも非常に小さなピークであることが分かります。転移温度はピークの頂点としました。かっこ付きの転移温度で示したピークは、別の詳細な測定でピーク温度を測定しました。77.9 MPa以下では2つのピークが観測されました(曲線C, D, E)。しかし116.3 MPa以上では、ピークは1つのみ観測されました(曲線A, B)。これらの結果から、77.9 MPaと116.3 MPaの間の圧力に、3重点が存在することが予想されます。しかしながら、77.9 MPa以下で観測された2つの転移の圧力依存が負であるのに、116.3 MPa以上で観測されたピークの圧力依存は正であることから、3重点の存在だけでは p - T 相図は描けません。

図4に、85~100 MPaの圧力領域で得た実測 DTA曲線を示します。測定は電気的ノイズの影響を避け、かつ感度を上げるため、フォトカッ

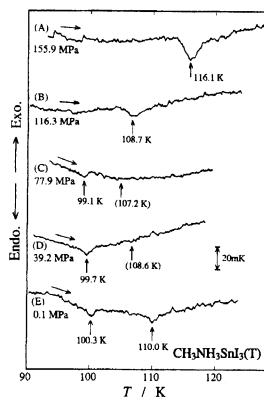


Fig.3 DTA curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3(\text{T})$ under pressures in the low temperature range.

プル型ナノボルト増幅器を用いました。98.9 MPa (曲線A) では、98.8 Kと106.6 Kにピークが観測されました。しかし97.6 MPa (曲線B) では、105.6 Kにのみピークが観測されました。77.0 MPa (曲線C) では、99.0 Kと107.2 Kに観測されました。低温側のピークは、観測されたり観測されなかったりすることから、準安定相間の相転移である可能性があります。高温側のピークは、転移温度の圧力依存がまちまちで、ピークの大きさも異なることから、異なる相転移を観測しているのかも知れません。これらを明らかにするため、87.9 MPa (曲線D) で99.0 K、106.4 Kの2つのピークを観測した後、102 Kで約7時間アニール後測定しました。すると99 Kのピークは小さくなり、新たに104 Kにピークが現れました (曲線E)。従って、新たな転移線の存在が明らかになりました。

これらの結果から得られた p - T 相図を図5に示します。今回観測されなかった2つの転移 (常圧の熱容量測定では114.7 Kと150.5 K) は図中に示していません。低温相の構造は未知なので、A, B, Cで示しました。準安定相間の転移線は破線で示しています。? マーク付きの転移線は、温度が低すぎるために確認できませんでした。2つの三重点を (~ 59 MPa, 99.4 K) と (98 MPa, 106 K) に見出しました。さらに、高压相HPの存在が明らかになりました。両化合物の p - T 相図を比較すると、臭化物が非常にシンプルなのに対し、ヨウ化物は極めて複雑です。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の p - T 相図に、いくつかの共通点が見出されたのとは対照的です。

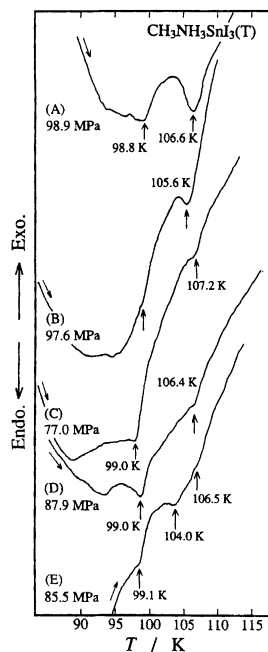


Fig.4 DTA curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3(\text{T})$ under pressure in the low temperature range. (E) was obtained by annealing at 102 K for 7h after cooling down to 84 K.

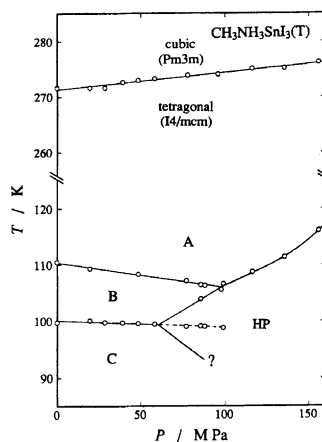


Fig.5 p - T phase diagram of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3(\text{T})$ crystal. The temperature range of 120~260 K is omitted. The broken line indicates the metastable phase boundary. The transition line with a question mark was not observed.