

低次元有機-無機ハイブリッドペロブスカイト単結晶の作製



研究ノート

Thi Mai Huong Duong*, 冨田 博一**

Preparation of Low Dimensional Single Crystals
of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites

Key Words : Perovskite, Single Crystal, Low Dimensional

はじめに

ここ10年、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた太陽電池や発光ダイオード、レーザー、トランジスターをはじめとする光・電子素子に関する研究が活発に行われている¹⁻⁴⁾。

ペロブスカイトは、狭義には組成式 CaTiO_3 を含む天然鉱物をさすが、図1の構造を持つものを広くペロブスカイトとよぶ。AサイトおよびBサイトには金属イオン、Xサイトには酸素またはハロゲンイオンが入り、一般式 ABX_3 で表される。正八面体 BX_6 が3次元的に結びつき、その空隙のAサイトにカチオンが存在する。このAサイトに金属イオンではなく、メチルアンモニウムイオン (CH_3NH_2^+) などの有機分子が入った物質群を、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトとよんでいる。Bサイトは、PbやSnのイオン、Xサイトは臭素やヨウ素イオンが入る。この結晶が、太陽電池として優れた性能を

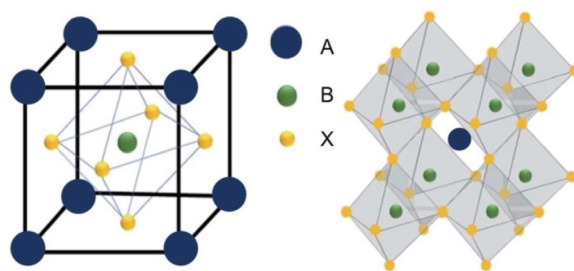


図1. ペロブスカイト構造。A：金属または有機分子のイオン、B：金属イオン、X：酸素またはハロゲンイオン。

示す可能性があることを、2009年に Miyasaka ら⁵⁾によって、また、2013年に Grätzel ら⁶⁾によって報告されたことをきっかけに、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトに関する研究は、1年間に数千報の論文が発表される大きな分野となっている。

Aサイトに、メチルアンモニウムイオンより大きなイオンを挿入すると、3次元構造を維持できず、2次元や1次元の結晶が得られることが知られている⁴⁾。

我々のグループでは、Aサイトにピリジンおよびピリジン誘導体を挿入することにより、図2に示すように、多彩な2次元および1次元の結晶を作製し⁷⁻⁹⁾、その光学的特性、電気的特性の計測を行なっている。ここでは、結晶の作製方法と構造について紹介する。低次元結晶の化学式は ABX_3 ではなくなるため、ペロブスカイトとよぶことは適切でないが、この報告では、ペロブスカイトと表記することをお許しいただきたい。

2次元結晶

図2の右上に、ブチルアミンあるいは4-アミノメチルピリジンを用いた際の、結晶の写真を掲載した。5 mm程度の結晶が得られていることがわかる。



* Thi Mai Huong Duong

VNU University of Science,
Vietnam National University Hanoi 卒業、
大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程
修了(2021年) 博士(理学)
E-mail : maihuongk12@gmail.com



** Hirokazu TADA

1962年5月生まれ
東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻
博士課程中退 (1989年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科
物質創成専攻 教授 博士(理学)
TEL : 06-6850-6430
FAX : 06-6850-6430
E-mail : tada.hirokazu.es@osaka-u.ac.jp

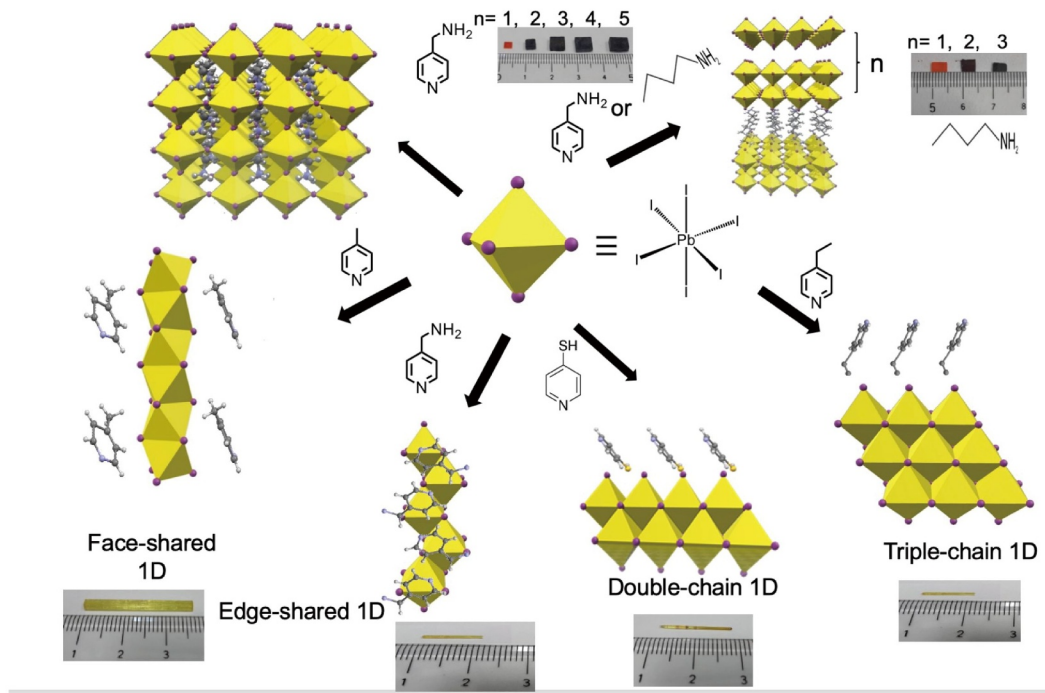


図2. ピリジン誘導体を挿入して作製した2次元および1次元結晶。

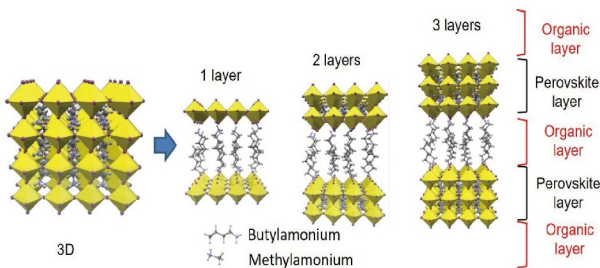


図3. 2次元結晶の構造。

2次元結晶は、Aサイトにメチルアンモニウムイオンを含む3次元のペロブスカイト層と有機層（ブチルアミンあるいは4-アミノメチルピリジン）から構成される。ブチルアミンの場合の例に、概念図を図3に示した。nは、3次元層の層数を表す。層数は、合成時のメチルアミンとブチルアミン（または4-アミノメチルピリジン）の混合比を変化させることで制御できる。

原料の PbO、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ （または、4-aminopyridine $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{NH}_2$ ）を HI 水溶液に溶解し、オープンに入れて一旦 100°C まで昇温し、その後、ゆっくりと室温まで温度を下げる。この時の、温度制御が結晶の大きさに影響を与える。

図4は、ブチルアミンを用いた2次元結晶の吸収

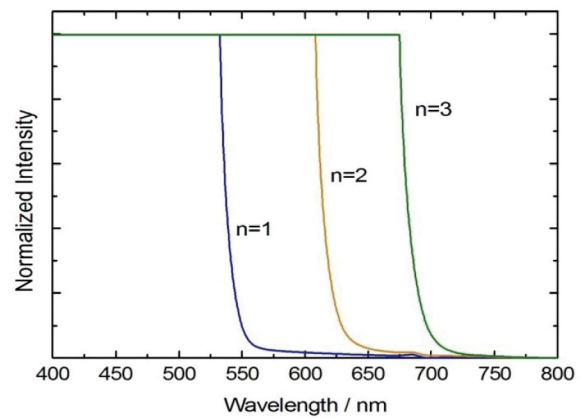


図4. ブチルアミンを用いた2次元結晶の吸収スペクトル。層数nによって吸収端がシフトしていることがわかる。

スペクトルである。層数によって吸収端が変化していることがわかる。4-アミノメチルピリジンを用いた結晶も同様の変化を示す。3次元結晶は、化学的に構造を変化させることが難しいことに対し、低次元結晶では、多様な構造を持たせることが可能であることが魅力のひとつである。

1次元結晶

1次元結晶は、さらに多彩な構造を示す。図2には、

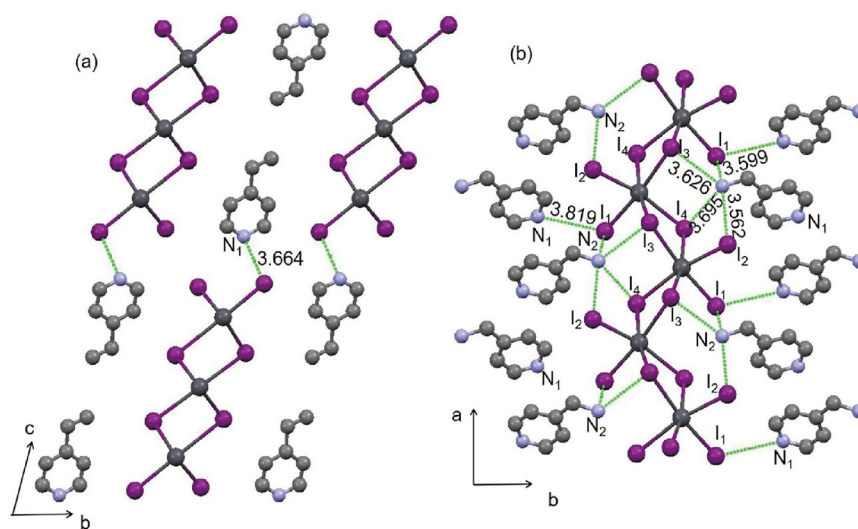


図5. 4-エチルピリジン (a) および 4-アミノメチルピリジン (b) を用いた 1 次元結晶の構造。

左から、メチルピリジン、4-アミノメチルピリジン、4-メルカプトピリジン、エチルピリジンを用いた際の結晶の写真と概略図を示した。長さ 2 cm 以上の針状結晶が得られる。

Face-shared 等の呼び名は、隣接する BX6 八面体が、面を共有、稜を共有、頂点を共有することを示している。1 次元結晶の作製においても、温度制御が重要である。ピリジン誘導体を HI 水溶液に溶かす。この時点で、ピリジン誘導体にプロトンが付加していると考えられる。あらかじめ HI 水溶液に PbO を溶かした溶液に、ピリジン誘導体溶液を少しずつ滴下し、一旦 100°C に昇温したのち、24 時間以上かけてゆっくりと室温に戻すことで針状結晶を得る。

図 5 に、4-エチルピリジンおよび 4-アミノメチルピリジンを用いた際に得られる結晶の構造を示す。分子の大きさはほとんど変わらないにもかかわらず、結晶構造が大きく異なっていることがわかる。4-アミノメチルピリジンの場合は、アミノ基とヨウ素の原子間距離から類推して、アミノ基に付加したプロトンを介した水素結合の存在が示唆される。

このような結晶構造の違いは、光物性や電気的特性、熱的特性にも影響を与える。実際、電気伝導度や熱伝導度の値やその温度依存性は大きく異なることを確認している。

低次元のペロブスカイト結晶は、挿入する有機分子の官能基の違いと、作製条件の違いにより多彩な

構造を有することがわかった。1 次元結晶の電子構造は、価電子帯が無機 BX6 構造から構成されるのに対し、伝導帯が有機分子の影響を大きく受けることが理論計算からもわかっており¹⁰⁾、分子の選択による光学的・電気的特性の制御を試みたい。

参考文献

- 1) 総説として、A. Dey et al., ACS Nano, 15, 10775-10981 (2021).
- 2) B. Saparov and D. Mitzi, Chem. Rev. 116, 4558-4596 (2016).
- 3) S. Stranks and H. Snaith, Nature Nanotech. 10, 391-402 (2015).
- 4) Y. Kanemitsu and T. Handa, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 090101 (2018).
- 5) A. Kojima et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 6050-6051 (2009).
- 6) J. Burschka et al., Nature 499, 316-319 (2013).
- 7) Thi Mai Huong Duong, 博士論文、2021 年 3 月、大阪大学。
- 8) T. M. H. Duong et al., APEX 11, 115502 (2018).
- 9) T. M. H. Duong et al., J. Cryst. Growth, 537, 125577 (2020).
- 10) N. I. Selivanov et al., Dalton Trans. 49, 4390-4403 (2020).