

## ペロブスカイト型分子結晶 $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) の構造と物性

(山口大理<sup>1</sup>・山口大院創成科学<sup>2</sup>) ○松田 裕海<sup>1</sup>・朝井 廉太郎<sup>2</sup>・鈴木 敦子<sup>2</sup>・綱島 亮<sup>2</sup>

Structure and Property of Perovskite-type Molecular Crystal  $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )  
(<sup>1</sup>Faculty of Science, Yamaguchi University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University) ○Yumi Matsuda,<sup>1</sup> Rentaro Asai,<sup>2</sup> Atsuko Masuya-Suzuki,<sup>2</sup> Ryo Tsunashima<sup>2</sup>

We have reported ferroelectricity of the perovskite-type molecular crystal using diprotonated hexamethylenetetramine (hmta). In this study, we report structure, dielectricity and luminescence property of newly prepared perovskite-type molecular crystals with diprotonated 1,3,5-triaza-7-phosphoadamantane, as is the analogy with one P atom replaced from N atom in hmta.

**Keywords :** Perovskite; Dielectric property; Luminescence

金属を含まないペロブスカイト型分子結晶は、環境負荷の低い強誘電体や発光材料として注目され、新規物質の開発や物性制御に高い関心が集まっている。 $\text{A}(\text{NH}_4)\text{X}_3$  の組成が一般的で、A サイト分子の対称性や相互作用は $(\text{NH}_4)\text{X}_6$  八面体のひずみと相関がある。これまで、我々は非中心対称なヘキサメチレンテトラミン(hmta)が同様のペロブスカイト型構造をとることが可能であり、強誘電性を示すことを明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。一方、1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタン(pta)は hmta の N 原子を一つ P 原子に置換することで低対称化した分子であり、同様のペロブスカイト型構造をとることが期待できる。今回、 $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) (pta-Br, pta-I) の作製及び、構造と誘電特性、蛍光性を評価したので報告する。

単結晶 X 線構造解析から、pta-Br、pta-I は  $\text{ABX}_3$  型のペロブスカイト型構造であり、pta-Br は極性の空間群  $\text{Pna}2_1$ 、pta-I は非極性の空間群  $\text{Cmce}$  の構造が最適化された。pta-Br は pta の  $\text{NH}^+$  の配向と $(\text{NH}_4)\text{Br}_6$  八面体の  $\text{NH}_4^+$  の変位により -c 軸方向に自発分極を有し、熱分析から 417 K で  $\text{Pna}2_1$  から柔粘性結晶相  $\text{Pm-}3m$  への秩序-無秩序相転移が明らかになった。 $P-E$  ヒステリシス測定を行ったところ、強誘電性を示唆するヒステリシスが観測された。また、励起波長 322, 327, 365 nm における pta-I について、蛍光スペクトルを Figure 1 に示した。励起波長の長さによらず、550 nm 付近に極大吸収が現れた。これはアンモニウムハライド系で見られる自己束縛励起子発光と帰属できる。当日は、 $\text{Br}^-$  と  $\text{I}^-$  の相違による強誘電性や蛍光性についての詳細を議論する。

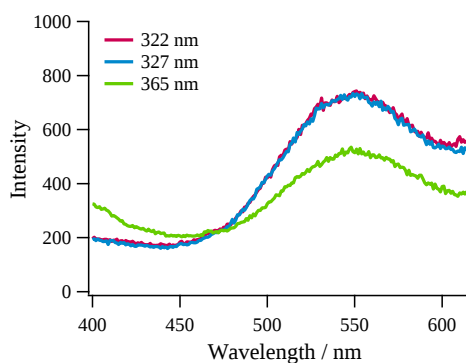


Fig 1. pta-I の蛍光スペクトル

- 1) H. Morita, R. Tsunashima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 9184–9187.