

## 異なるイオン半径のハロゲン化物イオンを用いた分子性ペロブスカイト型化合物の結晶構造

(山口大院・創成科学<sup>1</sup>) ○本田 弘樹<sup>1</sup>・綱島 亮<sup>1</sup>

Crystal Structure of Molecular Perovskite-Type Compounds Containing Halide Ions with Different Ionic Radii (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.*) ○Hiroki Honda,<sup>1</sup> Ryo Tsunashima,<sup>1</sup>

Herein we report new metal-free perovskite compound (hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)I<sub>3</sub> (**h-I**) and discuss about crystal structure, molecular mobility, and dielectric behavior in comparing with previously reported (hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)Br<sub>3</sub> (**h-Br**).

*Keywords* : perovskite-type structure

ヘキサメチレンテトラミン(hmta)は、分子回転運動に適した球形状な分子でありながら、非中心対称を有する。この特徴に着目して我々はこれまで、窒素原子をプロトン化した hmtaH<sub>2</sub><sup>2+</sup> からなる ABX<sub>3</sub> 型ペロブスカイト構造(hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)Br<sub>3</sub> (**h-Br**)が強誘電性を示すことを明らかにした<sup>[1,2]</sup>。今回、ハロゲン化物イオンを I に置換した (hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)I<sub>3</sub> (**h-I**)の結晶化に成功し、イオン半径の違いによる構造・分子運動性・誘電性への影響について調査したので報告する。

単結晶 X 線構造解析実験により、**h-I** は **h-Br** と同形結晶であり、空間群は極性の *Pma2* であった(Figure 1)。室温において SHG 活性を示し、hmta の NH<sup>+</sup> の配向と {(NH<sub>4</sub>)I<sub>6</sub>} 八面体の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の変位により *c* 軸方向に自発分極を有することが明らかになった。

Figure 2 に **h-Br**、**h-I** の誘電率の温度依存性測定を示した。**h-I** は 200-250 K 付近に温度と周波数に依存した変化が見られ、電気双極子の運動によるデバイ型緩和に特徴的な挙動を示した。周波数と温度のアレニウス解析から見積もった活性化エネルギーは 0.18 eV であり、固体中の分子やイオンの運動のエネルギー障壁に相当しており、**h-Br** とは異なる新たな運動モードの存在が示唆された。

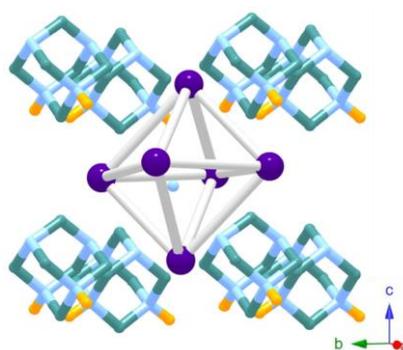


Fig 1. **h-I** の結晶構造

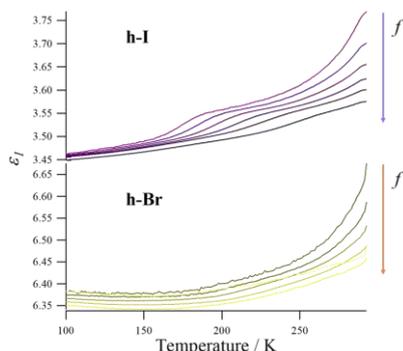


Fig 2. **h-I** と **h-Br** の複素誘電率の実部の温度依存性 (3.16-1000 kHz)

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

[2] H. Morita, R. Tsunashima et al. *CrystEngComm*, **22**, 2279-2282 (2020).