

(様式第5号)

## 有機無機ペロブスカイトの XAFS 測定 XAFS measurement of organic-inorganic perovskite

飯久保 智、平塚 愛美、奥村 太一  
Satoshi Iikubo, Ami Hiratsuka, Taichi Okumura

九州工業大学  
Kyushu Institute of Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、X線吸収微細構造測定から得られる原子対相関関数を解析することにより Sn ペロブスカイトの局所構造を調べ、光電変換効率抑制の原因となっている欠陥の種類・位置を特定することを目的とした。Sn K 端の測定で得られた X線吸収スペクトルから、EXAFS 振動データを得ることに成功した。今後は試料作成の問題点について検討・改善を行った結果、より精度の高いデータ取得を目指す。

#### (English)

In this study, we investigate the local structure of Sn perovskite by analyzing the atomic pair distribution function, which obtained from X-ray absorption fine structure measurement. The purpose of this study is to identify the type and position of defects that are the possible cause of suppressing photoelectric conversion efficiency. We succeeded in obtaining EXAFS data from the X-ray absorption spectrum of Sn K absorption-edge. As a next step, it is necessary to collect more accurate data, as a result of examining and improving the problems of sample preparation.

### 2. 背景と目的

近年、有機イオンを含むペロブスカイト（以下 PVK と略）化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Pb-PVK) は優れた光電変換効率を示し、太陽電池の分野に新たな展開をみせている<sup>1</sup>。実用化のためには、鉛フリー化や耐久性の向上が重要な研究開発項目となっており、鉛フリー化を達成する有力な候補物質の一つは、Pb を同族元素の Sn で置き換えた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (Sn-PVK) である。Sn-PVK は Pb-PVK と非常に類似した半導体的性質を有するものの、熱力学的安定性はやや低く、太陽電池としての変換効率は未だ 10% 程度にとどまっている。

これに対して、元々 Sn-PVK には欠陥が入りやすいとの報告があり、そのことが効率抑制の原因と考えられている。その理由として PVK 中で Sn は  $\text{Sn}^{2+}$  として存在するが、 $\text{Sn}^{2+}$  は  $\text{Sn}^{4+}$  に比べてエネルギー的に不安定なためである。スズが  $\text{Sn}^{2+}$  から  $\text{Sn}^{4+}$  に変化した場合、空孔や過剰元素などの欠陥が生じると考えられるが、そのような欠陥の原子レベルでの構造はこれまでにほとんど調べられていない。そこで本研究では、X線吸収微細構造(XAFS)測定から得られる原子対相関関数を解析することにより Sn-PVK の局所構造を調べ、光電変換効率は抑制の原因となっている欠陥の種類・位置を特定することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Sn-PVK中のSnならびにIの価数や局所構造評価を行うため、Sn-PVKおよび標準物質のXAFS測定を行った。測定対象元素は、Sn K端 (29.2 keV) とI K端 (33.2 keV) の2つである。透過法XAFS測定が行えるよう、希釈・ペレット化を行った試料を用いた。測定試料は、研究室のグローブボックス (Ar雰囲気下) 内にて窒化硼素による希釈ならびに錠剤成形機でのペレット化を行い、アルミラミネートパックに密封した。それぞれのペレットにおける試料と窒化硼素 (BN) の量を表に示す。試料ペレットサイズはφ10mmとした。

測定は、BL07の透過法XAFSの一般的なセットアップで行った。入射光強度測定用 (試料前) イオンチャンバー、透過光強度測定用イオンチャンバー、計測系を使用した。試料は密封したまま室温で測定を行い、ステップスキャンを行った。測定の範囲はどちらの吸収端も波数  $k \sim 20 \text{ \AA}^{-1}$ とした。

測定試料	測定対象	試料 (mg)	BN (g)
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub>	Sn K 端	96.4	173.5
	I K 端	58.2	173.5
KI	I K 端	34.8	174
	Sn K 端	67.6	174
SnI <sub>2</sub>	I K 端	39.1	174
	Sn K 端	114	174
SnI <sub>4</sub>	I K 端	32.8	174

表1 XAFS測定用ペレットの作成条件

### 4. 実験結果と考察

Sn K 端の測定で得られた X 線吸収スペクトルのバックグラウンド除去と規格化を行って EXAFS 振動へと変換し、さらにフーリエ変換を行ったデータを図1に示す。データ解析には Athena を使用した。先行研究<sup>2</sup>で報告されている Sn K 端のデータと比較して、定性的に類似した形状を示していることから、本研究グループによる Sn-PVK の測定は十分可能であると考えている。今後このスペクトルについて、モデル構造を用いたフィッティングを行い、局所構造についてさらに詳しく調べていく予定である。

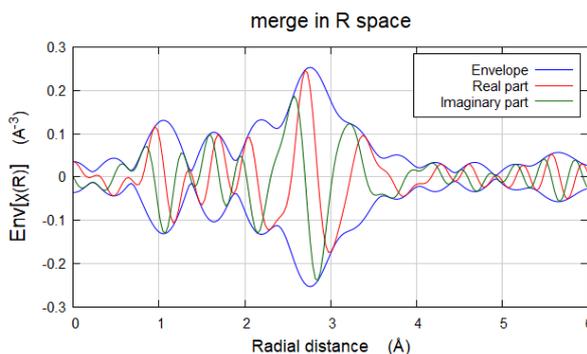


図1 MASnI<sub>3</sub>のSn K 端測定データ

### 5. 今後の課題

実験時に判明したことであるが、用意した試料のいくつかでペレットの破損が確認され、予定していたデータ取得が完了しなかった。また、図1のデータにおいてもペレットは完全な形ではなく、定量的な解析には向かないとのコメントを装置担当者からいただいた。今回は、試料の不安定の影響を完全には取り除くことができず、定量的な解析に耐えうるデータの取得までには至らなかった。今後は試料作成の問題点について検討・改善を行った結果、より精度の高いデータ取得を目指す必要があると考えている。

### 6. 参考文献

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17, 6050–6051
2. H. Ishida, H. Maeda, A. Hirano, Y. Kubozono, and Y. Furukawa, Phys. Stat. sol. (a) 159,277 (1997)

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. K. Nishimura, M.A.Kamarudin, D. Hirotoni, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Nano Energy 74 (2020) 104858
2. K. Nishimura, D. Hirotoni, M.Kamarudin, Q. Shen, T. Toyoda, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 34, 31105–31110
3. K. Yamamoto, S. Iikubo, J. Yamasaki, Y. Ogomi, and S. Hayase, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 27797-27804

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

1. 有機無機ペロブスカイト、2. 太陽電池、3. 欠陥

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：    2022年   3月）