



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2009081R

BL番号：BL07

(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、朱 尚萍
Satoshi Iikubo, Ami Hiratsuka, Taichi Okumura, Shangping Zhu

九州工業大学
Kyushu Institute of Technology

松下 正史
Masafumi Matsushita

愛媛大学
Ehime University

- ※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。今後は結晶内部の欠陥構造に関して詳しい解析を進める。

(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. We will proceed with detailed analysis of the defect structure inside the crystal structure.

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¹。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 Sn^{2+} として存在するが、 Sn^{2+} は 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 Sn^{2+} から 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 $\phi 10\text{mm}$ とした。

測定試料	測定対象	試料 (mg)	BN (g)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	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_2	I K 端	39.1	174
	Sn K 端	114	174
SnI_4	I K 端	32.8	174

表1 XAFS測定用ペレットの作成条件

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。

4. 実験結果と考察

実験により得られた MASnI_3 、 SnI_2 、 SnI_4 の XANES スペクトルを図1に示す。 MASnI_3 の価数評価を行うために、標準試料として2価の Sn のヨウ化物である SnI_2 と4価の Sn のヨウ化物である SnI_4 の Sn-K 吸収端も測定した。測定結果から、 Sn が2価である SnI_2 よりも Sn が4価である SnI_4 の XANES スペクトルの方が高エネルギー側にシフトしていることが確認できた。また、 MASnI_3 の XANES スペクトルに注目すると、 SnI_2 よりもやや高エネルギー側にずれていることから、 MASnI_3 中に4価の Sn が混ざり全体的な Sn の価数は2価よりも少し大きくなっていると考えられる。

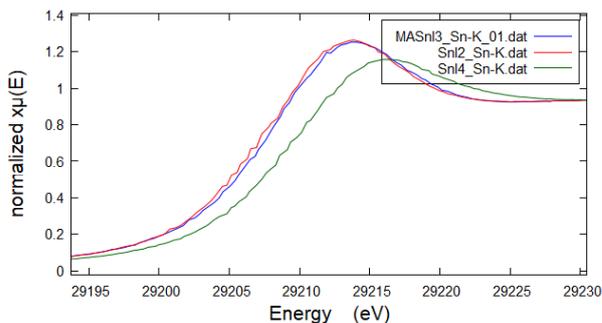


図1 MASnI_3 (青)、 SnI_2 (赤)、 SnI_4 (緑) の XANES スペクトル

標準試料である SnI_2 と SnI_4 の吸収端エネルギーと価数の関係から得られる検量線から MASnI_3 の Sn の価数を求めた。このとき、各スペクトルの吸収量がエッジジャンプの半分となる値を吸収端エネルギーとした。図2から、 MASnI_3 中の Sn の平均価数は2.3となった。このことから、 MASnI_3 に Sn^{4+} が混ざっていると考えられる。

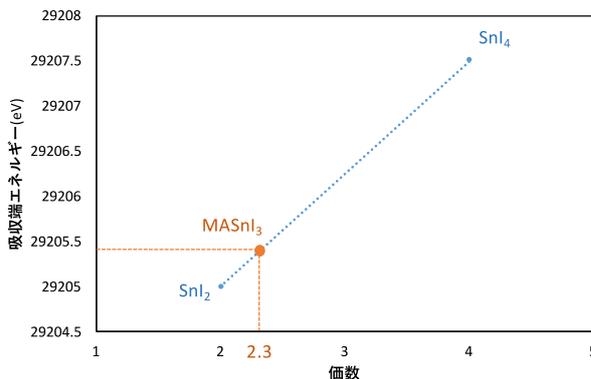


図2 MASnI_3 、 SnI_2 、 SnI_4 の価数に対する Sn-K 吸収端エネルギー

また得られた動径分布関数の解析から、 Sn と $\text{I}_{2.1}$ 、 $\text{I}_{2.2}$ 、 $\text{I}_{3.1}$ との原子間距離の見積もりはそれぞれ、 2.9862 \AA 、 3.1391 \AA 、 3.2792 \AA となった。平均構造から見た MASnI_3 の Sn-I の原子間距離は 3.12 \AA 程度であり、 Sn^{2+} が Sn^{4+} に変化することで形成される局所構造の変化を反映している可能性がある。

5. 今後の課題

本研究において、XAFS 測定による Sn の価数評価から、 Sn の一部が2価から4価に酸化し

ていることが示唆された。動径分布関数の解析から、Sn-I の原子間距離がやや短くなっている部分が確認できたことから、Sn が 4 価に酸化されることで形成する局所構造の変化が考えられる。今後は $MASnI_3$ の欠陥を考慮した結晶構造のシミュレーションを行い、XAFS 測定と合わせて解析することにより、欠陥構造の原子レベルの理解につなげたいと考えている。

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. Hirotsani, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Nano Energy 74 (2020) 104858
2. K. Nishimura, D. Hirotsani, 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)