

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02848

研究課題名（和文）量子ビームの相補利用によるスズ系ペロブスカイトの欠陥構造の解明

研究課題名（英文）Study of defect structure in tin-based perovskites using complementary quantum beams

研究代表者

飯久保 智（Ikubo, Satoshi）

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：40414594

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：局所構造解析では、 $\text{MASnX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の結晶構造モデルからのずれは確認できず、欠陥構造による局所歪みは観測が困難なほど小さいことが明らかとなった。試薬のXAFS解析から $\text{SnBr}_2$ 中のSnが一部4価に変化しており、合成の際にはスズの酸化を防ぐことが必要である。欠陥形成エネルギーの計算結果から、Sn空孔と格子間Cl、Br、Iの形成エネルギーが低いという結果を得た。また格子間Cl、BrについてはSn空孔よりも形成エネルギーが低い値を示した。このことから、 $\text{MASnI}_3$ においてはSn空孔が、 $\text{MASnCl}_3$ および $\text{MASnBr}_3$ においては格子間Cl、格子間Brが入りやすいことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

局所構造解析から欠陥構造の直接観測はできなかったが、逆の発想として積極的に格子欠陥を導入して観測が容易な試料の作成方法の検討という新しいアイデアが生まれた。圧力とひずみの導入はペロブスカイトの構造・物性を制御する手段として期待されており、通常の合成などで実現し難いような構造や物性の創出に繋がると考える。また透過型電子顕微鏡を用いた直接観察の試みも、引き続き国際共同研究として展開していく予定である。第一原理計算を用いた欠陥形成エネルギーの計算についても、欠陥の電荷状態を考慮した計算が本科研費課題のサポートによって可能となり、本研究グループの半導体研究に欠かせない手法が得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：In local structure analysis using XAFS data, etc., no deviation from the crystal structure of  $\text{MASnX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) could be confirmed, and it became clear that the local distortion caused by the defect structure was so small that it was difficult to observe. XAFS analysis of the reagents used for sample synthesis revealed that some of the  $\text{Sn}^{2+}$  in  $\text{SnBr}_2$  may have changed to  $\text{Sn}^{4+}$ , so it is necessary to prevent Sn oxidation during synthesis. As a result of calculating the defect formation energy of  $\text{MASnX}_3$ , we found that the formation energies of Sn vacancies and interstitial Cl, Br, and I are low and stable. Also, unlike  $\text{MASnI}_3$ , the formation energy of interstitial Cl and interstitial Br was lower than that of Sn vacancies. From the calculated result, it was found that Sn vacancies are most likely to enter in  $\text{MASnI}_3$ , and interstitial Cl and interstitial Br are most likely to enter in  $\text{MASnCl}_3$  and  $\text{MASnBr}_3$ .

研究分野：計算科学を用いた材料開発

キーワード：局所構造解析 第一原理計算 高圧 ペロブスカイト太陽電池

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

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) が優れた光電変換効率を示すことがわかり、太陽電池分野において新たな展開がもたらされている。現在は実用化のための鉛フリー化や耐久性の向上が重要な研究開発項目である。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 と同様な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。光電変換効率の向上のためには、①結晶表面の電気的な不活性化、②結晶の高品質化が重要であると考えられている。後者の結晶の高品質化については、どのような対策を講じることが有効であるかがあまりわかっていない。Sn-PVK の高品質な結晶を得るには、欠陥周辺の局所的な歪みを含めた結晶構造を原子レベルで正確に理解し、それに対する適切な打開策を検討することが必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、中性子線、X 線、電子線回折から得られる原子対相関関数(PDF)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。実験的に得られた Sn-PVK 中の欠陥構造について、第一原理計算のモデル構造にフィードバックして高品質化への対策を検討する。さらに欠陥の効果を抑える添加元素を提案し、その効果を実証することを目的とする。

### 3. 研究の方法

X 線・中性子線による PDF 解析法を用いた局所構造解析を行うことで、Sn-PVK の結晶中に存在する欠陥、およびそれによる局所構造の乱れの詳細を明らかにする。さらに欠陥抑制に有効と思われる添加元素を導入して、Sn-PVK の高品質化を実現する。Sn-PVK の光電変換効率と結晶構造の局所乱れ (欠陥) との相関を明らかにする目的で、まず Sn-PVK 合成法の最適化を行う。放射光 X 線・中性子回折データに対する結晶 PDF 解析法を継続し、欠陥構造の精密化を行う。並行して、より局所的な情報に特化した XAFS と TEM を用いた PDF の取得を研究分担者とともに行い、局所的な歪みについての総合的な理解が得られるべく研究を推進する。3 年目の後半からは、それまでに得られた知見を元に、欠陥形成を妨げる添加元素を導入し、Sn-PVK の高品質化が達成できるかどうかの検討を行う。

### 4. 研究成果

まず Sn-PVK 合成法の検討を行い、XRD や SEM を用いた試料評価により結晶性の良い Sn-PVK の作成方法を確立した。予備的な実験において、電子線・中性子回折測定時に試料がペロブスカイト構造から変化することがわかったため、本申請期間で詳細な実験には進めないこととした。異動にともなう一時的な中断期間を経て、X 線吸収微細構造 (XAFS) および第一原理計算を利用した Sn-PVK の欠陥構造についての知見を得たので以下に述べる。

図 1 は  $\text{MASnX}_3$  の XANES スペクトルの実験値および理論値を比較したものである。XANES 理論スペク

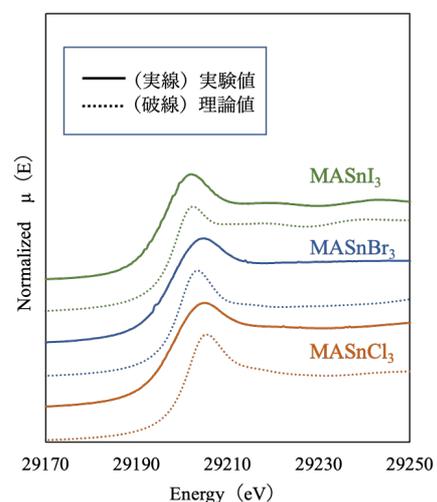


図 1  $\text{MASnX}_3$  の XANES 測定結果

トルは、実験スペクトルの形状を再現できていることが確認できる。XAFS データの解析では、 $\text{MASnX}_3$  の結晶構造をフィッティングした結果、元の構造モデルから大きなずれは確認できず、欠陥構造を実験的に確認することはできなかった。より詳細な局所構造解析を行うためには、今後、欠陥形成エネルギー計算などにより考える欠陥構造モデルを作成し、XAFS 理論計算を行う必要があると考える。また、 $\text{MASnBr}_3$  の合成に使用した  $\text{SnBr}_2$  の XAFS 解析から、 $\text{SnBr}_2$  中のスズが一部 4 価に変化している可能性が示唆された。ペロブスカイトおよび理論スペクトル合成の際に、スズの酸化を防ぐことに十分に注意する必要がある。

$\text{MASnX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の欠陥形成エネルギーの計算を行った。考慮した欠陥の種類は Cl 空孔 (Br 空孔、I 空孔)、格子間 Sn、Sn 欠陥、格子間 Cl (格子間 Br、格子間 I) である。Sn 空孔と格子間 Cl、Br、I の形成エネルギーが低く安定であるという結果を得た。つまり、これらの欠陥を形成しやすいということになる。また、格子間 Cl および格子間 Br については  $\text{MASnI}_3$  と異なり Sn 空孔よりも形成エネルギーが低い値を示している。このことから、 $\text{MASnI}_3$  においては Sn 空孔が最も入りやすく、 $\text{MASnCl}_3$  および  $\text{MASnBr}_3$  においては格子間 Cl、格子間 Br が最も入りやすいことがわかった。しかしいくつかの先行研究では本研究の結果と異なる結果が得られていることから、Sn 空孔よりも格子間原子の形成エネルギーが低くなるという結果の妥当性については、さらなる検討が必要であると考えている。置換元素の可能性については第一原理計算による予測を行っており、Ba、Sr、K などを Sn と置き換えた場合には空孔形成エネルギーが増加し、空孔形成が妨げられることが示唆されている。

格子欠陥の直接観測が困難な原因の一つとして、格子欠陥濃度が低いことが挙げられる。そこで反対に、積極的に格子欠陥を導入して観測が容易な試料の作成方法も検討する価値が十分にあるとの考えに至った。近年ペロブスカイトの構造・物性を制御する手段として、圧力とひずみの導入が提案されている。これにより通常の合成などで実現し難いような構造や物性の創出に繋がりと考えられている。本研究では  $\text{CsPbBr}_3$  に対し高圧ねじり (HPT: High Pressure Torsion) 加工を施し、それに伴う構造や物性の変化をバンドギャップの評価によって検討した。 $\text{CsPbBr}_3$  の HPT 加工は、圧力  $P = 2, 6 \text{ GPa}$ 、温度は室温、回転数  $N = 1, 10$ 、回転速度  $\omega = 1 \text{ rpm}$  とし、加工後の試料について紫外可視分光法を用いてバンドギャップを測定した。また第一原理計算によりバンドギャップを求めた。ひずみを加えた構造の作成は、ペロブスカイト構造の c 軸に直交する方向にひずみ量  $\varepsilon = 0.1, 0.3, 0.5$  のせん断ベクトルを導入した。なお交換相関汎関数には GGA を使用し、構造緩和により得られた構造についてのバンド計算を行った。

図 2 に実験と計算から得られたバンドギャップの値を示す。実験ではほとんどバンドギャップの変化が見られないのに対し、計算では圧力とともにバンドギャップが小さくなる傾向が観測された。圧力変化により  $10^{-1} \text{ eV}$  オーダーのひずみ量の変化により  $10^{-2} \text{ eV}$  オーダーのバンドギャップ変化が現れている。実験ではほとんど変化が見られない理由は、格子変形が元に戻ってしまうことが考えられる。加工後に圧力とひずみを保持することができれば、 $\text{CsPbBr}_3$  のバンドギャップを制御できると考えられる。

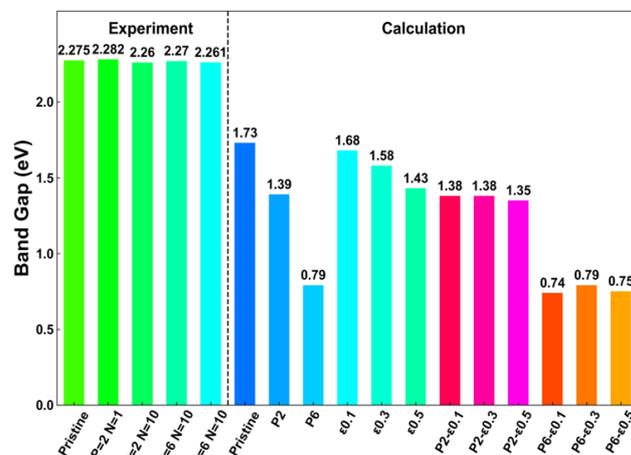


図 2 HPT 加工試料におけるバンドギャップの実験値と計算値との比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Baranwal Ajay Kumar, Nishimura Kohei, Liu Dong, Kamarudin Muhammad Akmal, Kapil Gaurav, Saini Shrikant, Yabuki Tomohide, Iikubo Satoshi, Minemoto Takashi, Yoshino Kenji, Miyazaki Koji, Shen Qing, Hayase Shuzi	4. 巻 5
2. 論文標題 Relationship between Carrier Density and Precursor Solution Stirring for Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4002 ~ 4007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03622	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Yaohong, Kamarudin Muhammad Akmal, Li Qiao, Ding Chao, Zhou Yong, Yao Yingfang, Zou Zhigang, Iikubo Satoshi, Minemoto Takashi, Yoshino Kenji, Hayase Shuzi, Shen Qing	4. 巻 69
2. 論文標題 Influence of charge transport layer on the crystallinity and charge extraction of pure tin-based halide perovskite film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 612 ~ 615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2022.02.003	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang Qing, Tang Yongpeng, Horita Zenji, Iikubo Satoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Structural and thermoelectric properties of CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub> perovskites processed by applying high pressure with shear strain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Research Letters	6. 最初と最後の頁 521 ~ 529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21663831.2022.2057821	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Baranwal Ajay Kumar, Saini Shrikant, Sanehira Yoshitaka, Kapil Gaurav, Kamarudin Muhammad Akmal, Ding Chao, Sahamir Shahrir Razey, Yabuki Tomohide, Iikubo Satoshi, Shen Qing, Miyazaki Koji, Hayase Shuzi	4. 巻 5
2. 論文標題 Unveiling the Role of the Metal Oxide/Sn Perovskite Interface Leading to Low Efficiency of Sn-Perovskite Solar Cells but Providing High Thermoelectric Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 9750 ~ 9758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c01437	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kamarudin Muhammad Akmal, Sahamir Shahrir Razey, Nishimura Kohei, Iikubo Satoshi, Yoshino Kenji, Minemoto Takashi, Shen Qing, Hayase Shuzi	4. 巻 4
2. 論文標題 Suppression of Defect and Trap Density through Dimethylammonium-Substituted Tin Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1855 ~ 1862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.2c00275	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Qing, Tang Yongpeng, Miura Asuka, Miyazaki Koji, Horita Zenji, Iikubo Satoshi	4. 巻 243
2. 論文標題 Improving thermoelectric properties of Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> by straining under high pressure: Experiment and DFT calculation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115991 ~ 115991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2024.115991	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Satoshi Iikubo <sup>1,*</sup> , Atsuko Ide <sup>2</sup> , Kumiko Yamamoto <sup>2</sup> , Qing Wang <sup>1</sup> , Qing. Shen <sup>3</sup> , Kenji Yoshino <sup>4</sup> , Takashi Minemoto <sup>5</sup> , and Shuzi Hayase
2. 発表標題 Structure Stability and Optical Properties of Tin-based Iodide Perovskite
3. 学会等名 PVSEC-33
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中原 健太, 唐 永鵬, 王 青, Kaveh Edalati, 飯久保 智
2. 発表標題 高圧下せん断ひずみ加工したCsPbBr <sub>3</sub> のバンドギャップ
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 川内野 奨太, 関口 尚夢, 高崎 航平, 王 青, 飯久保 智
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池の不純物準位の第一原理計算
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石丸 学 (Ishimaru Manabu)  (00264086)	九州工業大学・大学院工学研究院・教授  (17104)	
研究分担者	樹神 克明 (Kodama Katsuaki)  (10313115)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹  (82110)	
研究分担者	松下 正史 (Matsushita Masafumi)  (90432799)	愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授  (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------