

X 線回折法を用いた $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ 分解過程の評価

Evaluation of decomposition process of $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ by X-ray diffraction

早大理工¹, 宇宙研², 桐蔭横浜大学³

◦ 小藺江幹太^{1,2}, 池上和志³, 宮坂力³, 小林大輔², 山本知之¹, 廣瀬和之^{1,2}
Waseda Univ.¹, ISAS/JAXA², Toin Univ.³

◦ Kanta Osonoe^{1,2}, Masashi Ikegami³, Tsutomu Miyasaka³, Daisuke Kobayashi²,
Tomoyuki Yamamoto¹, Kazuyuki Hirose^{1,2}

E-mail: tymmt@waseda.jp

<研究背景と目的> 高い発電効率、並びに低価格となる可能性を持つ有機無機ハイブリットペロブスカイト太陽電池が宮坂らにより発明され[1]、世界的に注目を集めている。可視光に対して高い吸光係数を持つことから、有機分子に $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ (FA^+) を用いた FAPbI_3 の研究が進められているが、室温では α 相より δ 相となり、効率が低下することが問題とされている[2]。前回の発表[3]では、Cs を加えることで室温での安定性を向上させた $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ (FACsPbI_3) [2]を、電子輸送層となる TiO_2 、又は SnO_2 の上に成膜し、両者の高温 (85°C) 下での構造安定性を評価した。その結果、 $\text{FACsPbI}_3/\text{TiO}_2$ において、 $\text{FACsPbI}_3/\text{SnO}_2$ では見られない、効率低下に関与する PbI_2 の生成と共に、 δ - CsPbI_3 が生成されることを見出した。本研究では、この δ - CsPbI_3 の生成過程について詳細に評価した。

<実験方法> 洗浄したガラス基板上に $\text{Ti(IV)diisopropoxide bis(acetylacetonate)}$ 溶液をスピンコートしたものを加熱し TiO_2 を成膜した。その TiO_2 膜上に FACsPbI_3 前駆体溶液をスピンコートし、 PbI_2 が現れない条件である 140°C で 5 分間の加熱を加え $\text{FACsPbI}_3/\text{TiO}_2$ 試料を作製した。作製した試料は N_2 中の高温 (85°C)、並びに室温 (RT) の 2 条件で、0~144 時間保持した。作製時における試料間のばらつきも観察するため、各条件について 3 試料 (試料 A、B、C) ずつ用意し、それら FACsPbI_3 からの分解過程を X 線回折測定 (XRD) で評価した。

<実験結果と考察> Fig. 1 に、 N_2 中 RT で保持した試料 A の XRD の結果の一部を示す。この保持条件において、 δ - CsPbI_3 ピークの強度の増加、 FACsPbI_3 ピークの低角側へのシフトが見られ、両者には相関が見られた。また、 N_2 中 85°C でも同様の相関が見られた。Fig. 2 に、両保持条件における試料 A、B、C の、X 線回折パターンから出した FACsPbI_3 の体積と、 δ - CsPbI_3 のピーク強度の関係を示す。両者に正の相関が見られたことから、 FACsPbI_3 が分解して δ - CsPbI_3 が生成されると、 FACsPbI_3 の体積が増大していき、その結果 α - FAPbI_3 が生成されることが示唆された。実際、本予稿には載せないが、 N_2 中 RT で保持した試料において、体積が α - FAPbI_3 の値に近付いた際には RT で現れる相転移相 δ - FAPbI_3 からの回折ピークも観測された。

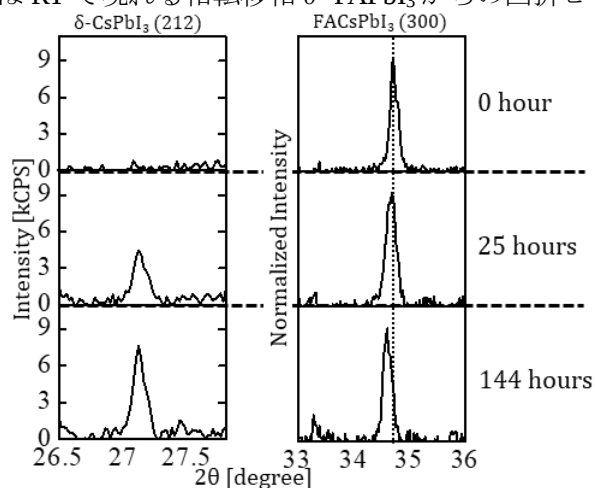


Fig 1. δ - CsPbI_3 (212) peaks and FACsPbI_3 (300) peaks of X-ray diffraction patterns of a FACsPbI_3 sample kept at RT in N_2 for 0, 25 and 144 hours.

参考文献

[1] A. Kojima et al., J. Am. Chem. Soc., **131**, 6050-6051 (2009). [2] Z. Li et al., Am. Chem. Soc. Chem. Mater., **28**, 284-292 (2016).
[3] 小藺江, 池上, 宮坂, 小林, 山本, 廣瀬, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-432-9 (2018).

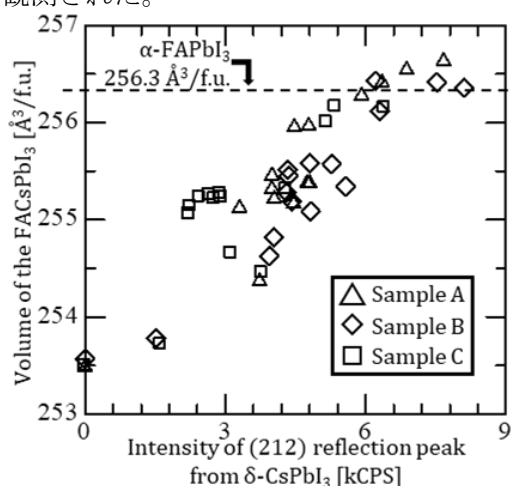


Fig 2. Relationship between X-ray diffraction intensity of (212) reflection from δ - CsPbI_3 and volume of FACsPbI_3 .