

| | |
|---|---|
|  MLF Experimental Report | 提出日(Date of Report) 2017年8月21日 |
| 課題番号(Project No.) 2016PX0009 実験課題名(Title of experiment) ペロブスカイト型太陽電池材料の精密構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 橋爪 大輔 所属(Affiliation) 国立研究開発法人理化学研究所 創発物性科学研究センター | 装置責任者(Name of responsible person) 橋爪 大輔 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL03 実施日(Date of Experiment) 2016年11月14日～11月24日 |

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

| |
|---|
| 1. 実験目的(Objectives of experiment) |
| <p>太陽電池の研究において、ペロブスカイト構造である(RNH₃)PbI₃が高い変換効率を示す材料として注目されている。世界的に盛んに研究が行われ、変換効率は20.1%を記録している。これは、実用化されている単結晶シリコン型太陽電池に匹敵する性能である。</p> <p>一方で、そのエネルギー変換機構はほとんど分かっていない。これは精度の高い構造が得られていないためである。X線結晶構造解析では、重原子からなるPbI₃の一次元鎖が高精度で解析できても、鎖間に存在するRNH₃の構造の精度が著しく悪く、全体として高精度の構造が得られない。本研究でこの材料の中性子構造解析を行うことで、RNH₃、すなわちC、NだけでなくHも含めた高精度の構造を得ることを目的に行った。</p> |
| 2. 試料及び実験方法 |
| Sample(s), chemical compositions and experimental procedure |
| 2.1 試料 (sample(s)) [CH ₃ NH ₃][PbI ₃] (MAPbI ₃) 9 x 5 x 5 mm ³ の単結晶を実験に用いた。 |
| 2.2 実験方法(Experimental procedure) 窒素吹付型低温装置により、300 Kに温調し、iBIXを標準的なセッティングで用いて測定を行った。最大分解能は、0.50 Åとし、この範囲で completeness は0.986だった。 |

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

今回の実験で得られたデータから格子定数を求めたところ、これまでペロブスカイト型構造として報告されている MAPbI_3 と同じであった。そこで、構造もこれまで X 線回折法によって多く報告されている $I4/mcm$ 構造と同じであると考え、報告例を初期構造として精密化を行った。ところが、双晶の可能性などを検討しても、 R 因子が 34% ほどに留まり、この結晶は $I4/mcm$ 構造で結晶構造を説明できないことが分かった。そこで、2016 年に報告された^[1]、 $I422$ 構造を初期構造として精密化を行った。その結果、温度因子や水素原子の位置が確定されていない状態で、 R 因子が 17% まで低下した。現在、この構造をもとに解析を進めている。

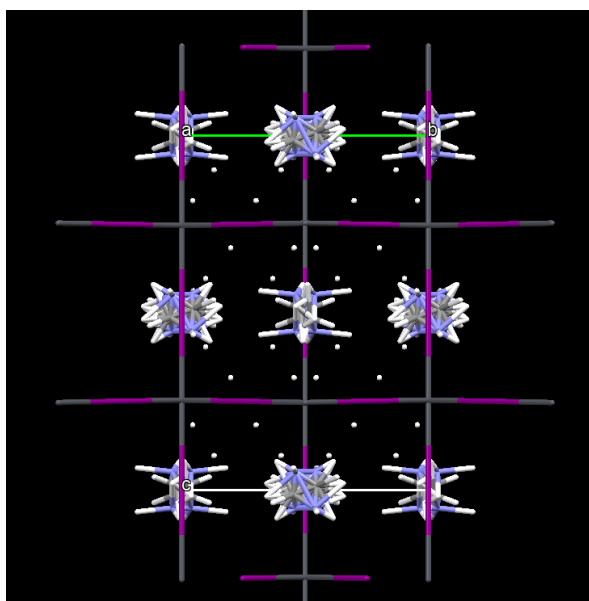


Fig. 1 MAPbI_3 の $I422$ における構造(現在精密化途中)
灰色と紫色で枠構造を形成しているのが PbI_3 部分、
激しく乱れている構造が CH_3NH_3 部分。

Reference

[1] A.Arakcheeva, D.Chernyshov, M.Spina, L.Forro, L.Forro and E.Horvath, *Acta Cryst.* **2016**, B72, 716.

4. 結論(Conclusions)

本測定から、ペロブスカイト型 MAPbI_3 の構造が $I4/mcm$ でなく、 $I422$ またはそれよりも低い対称の構造であれば、太陽電池材料としての発電機構に新たな展開が生じる。特に、空間群が対称中心ありの $I4/mcm$ から、 $I422$ のようなキラルな空間群になれば、理論的展開が大きく変わると予想される。