

# 部分置換ペロブスカイトにおける格子欠陥動的挙動の理論的解明

## Theoretical study on the structure and diffusion properties of ions

### in partial substituted perovskite

細谷 恭太、磯谷 祐弥、○高羽 洋充 (工学院大工)

Kyota Hosoya, Yuya Isogai and °Hiromitsu Takaba (Kogakuin Univ.)

E-mail: takaba@cc.kogakuin.ac.jp

#### 1. 緒言

有機-無機ペロブスカイト化合物は太陽電池として現在注目を集めているが、劣化の抑制やタンデム化などの構造制御が開発課題となっている。我々は、前回の発表で  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の A サイトを部分置換することで格子に歪みが導入され A サイトイオンの拡散が抑制できることをシミュレーションで明らかにした。本研究では、A サイトイオンの他に  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{I}^-$ 等の格子欠陥の移動が格子歪みにより受ける影響について大規模系分子動力学法を用いて検討した。

#### 2. 計算方法

安定構造と電子構造の解析には平面波を基底とする一般化密度勾配近似の密度汎関数法 (DFT) を用いた。イオンの拡散挙動の検討には分子動力学法 (MD) を用いた。単位セルは立方晶  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  をもとに DFT で格子定数を最適化したものを用いた。部分置換モデルは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の一部を  $\text{NH}_4^+$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{SiH}_3\text{NH}_3^+$ に置換することで作成した。

#### 3. 結果と考察

ここでは、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{PbI}_3$  について説明する。DFT を用いて部分置換モデルの安定構造を求めたところ、格子体積は 2.0% 増加した。一方、格子軸が最大で 3.7% 歪むことが明らかとなった。この歪んだ結晶構造をもとに Fig. 2 に示すような部分置換構造モデルを作成した。この構造には、25% の格子欠陥を導入してある。Fig. 3 には、この構造について 300 K で MD 計算を 1 ns 行った後の構造を示した。この図では  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$  のみ表示してある。格子欠陥の位置に関わらず、 $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  はお互いが占有する層に相互に拡散していないことがわかる。これは、イオン半径の大きな  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$  の導入により格子が歪んだためだと考えられる。また、同じイオン種で占有される層横方向の拡散も抑制されていた。A サイトイオンの拡散係数は最大で 47% 減少していることが明らかとなった。発表では、格子欠陥の

動的挙動についてより詳細な結果を報告する。

#### 4. 参考文献

1) 木村翔、高羽洋充、第 63 回応用物理学会春季学術講演会要旨集

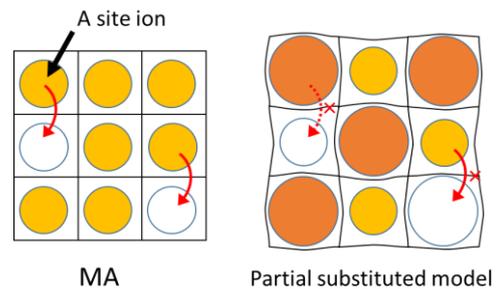


Fig. 1 Concept of suppression of ion diffusion by substitution of A site ions.

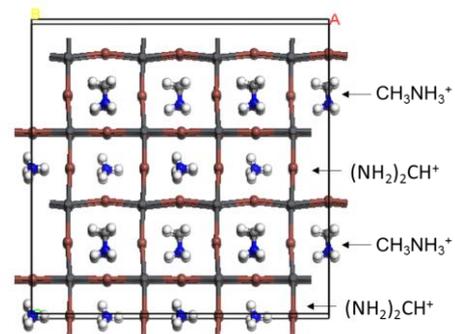


Fig. 2 Initial structure of unit cell used in molecular dynamics simulations.

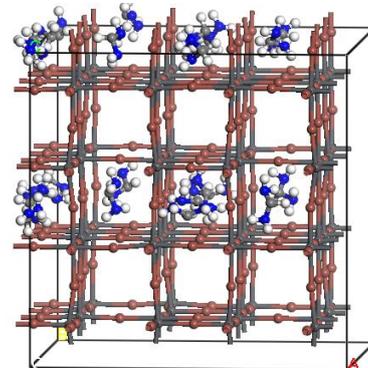


Fig. 3 Snapshot of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{PbI}_3$  obtained from 1 ns of MD. Only  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$  are shown.