

第一原理計算を用いたペロブスカイト型太陽電池の安定構造探索

Ground State Search in Perovskite Solar Cells by First-Principles Calculation

○山本 久美子、飯久保 智、尾込 裕平、早瀬 修二 (九工大生命体)

◦Kumiko Yamamoto, Satoshi Iikubo, Yuhei Ogomi, and Shuzi Hayase (Kyushu Inst. Tech.)

E-mail: iikubo@life.kyutech.ac.jp

ペロブスカイト型太陽電池 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は、プリンタブルで製造できる低コストの次世代太陽電池として注目を集めており、最近では 20% 以上の高いエネルギー変換効率が報告されている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ には毒性のある Pb が使用されていることから、実用化のためにはこれを他の元素で置換することが強く望まれている。これまでに他の元素の検討は広く行われてきているが、有望なものでも合成が困難であるなどの問題点があるため、さらなる物質群の拡大が必要である。本研究では、ペロブスカイト構造 ABX_3 の B サイトを部分置換した系に着目した。A サイトを CH_3NH_3 と Cs、X サイトを I とし、B サイトを Pb や Sn 等で置換した場合の安定構造の探索を試み、それらの電子構造についても調査した。

ATAT (The Alloy-Theoretic Automated Toolkit) を使用して、B サイトを Pb と Sn 等の異種の元素を置換した場合の多数の規則構造を生成した。それらの生成エネルギーを、第一原理計算コード VASP を用いて評価した。図(a), (b)にはそれぞれ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 、 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の結果を示す (ここで $x=0,1$ をエネルギーの基準とした)。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ では、生成エネルギーがすべて正の値を示しており、B サイト上の Pb と Sn の間には斥力的な相互作用が働くことがわかった。これにより、少なくとも絶対零度では、どの組成においても $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ との二相分離が生じると考えられる。一方、 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ では、負の生成エネルギーを有する構造が多数見つかった。したがって、 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ では、Pb と Sn の間に引力的な相互作用が働いており、絶対零度では規則化の傾向を示す。図(b)からは、 $x \sim 0.143, 0.167, 0.875$ の組成において部分置換された、安定な構造が確認できた。ペロブスカイト型太陽電池は室温付近で作製することから、同様の傾向が期待できる。

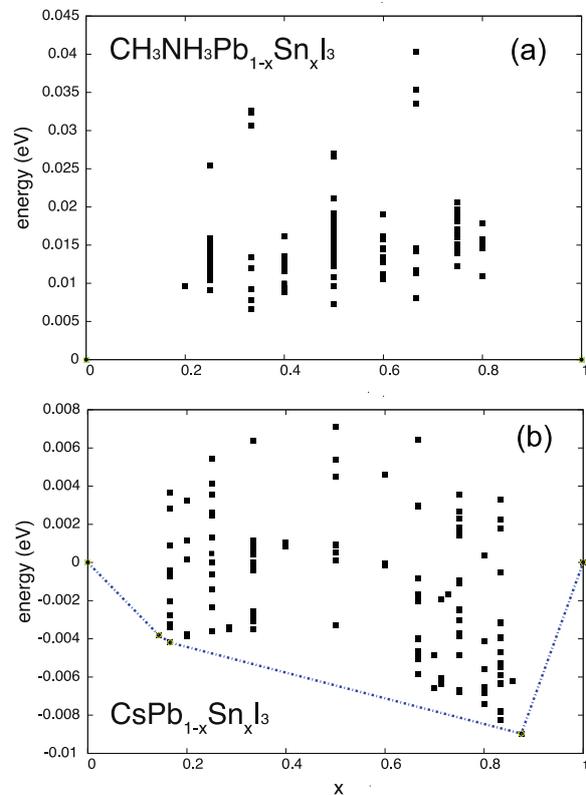


図: 第一原理計算による生成エネルギーの差
(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ (b) $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$