

部分置換ペロブスカイトの構造と電子状態に関する理論計算

Theoretical study on the structure and electronic state of partial substituted perovskite

○木村 翔、高羽 洋充（工学院大工）

○Sho Kimura¹ and Hiromitsu Takaba¹ (1.Kogakuin Univ.)

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

1.緒言

有機-無機ペロブスカイト化合物である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ヨウ化鉛メチルアンモニウム) はペロブスカイト太陽電池の材料として現在注目を集めているが、劣化が非常に速いという問題点があり改善が望まれている。劣化には A サイトの陽イオンの脱離が関係していることからイオンの拡散を抑えることによって抑制できると考えられる。そこで本研究では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の A サイトを別の陽イオンに部分置換することで格子に歪みを導入し A サイトイオンの拡散を抑制することを想定し、その可能性について量子化学計算と分子動力学計算で検討した。

2.計算方法

構造と電子構造の解析を行うために Fig.1 に示すような A サイトに NH_4 , $(\text{NH}_2)_2\text{CH}$, Cs を部分置換したモデルを作成した。これらのモデルに対し密度汎関数法に基づく量子化学計算を行い、格子定数、状態密度などの解析を行った。

3.結果と考察

(b)モデルから算出した部分状態密度を Fig.2 に示した。この図より、価電子帯上端は I 5p 軌道、伝導帯下端は Pb 6p 軌道から構成されている。その他全てのモデルにおいても同様の電子構造であることが確認された。Table 1 には安定構造についての格子定数、単位セルの体積を示した。ここに示されるようにイオン半径の小さい分子に置換することで格子体積の減少がみられた。一方、(d)モデルに関しては Cs 置換することで格子定数が膨張した。これらのことから A サイトの陽イオンを適切に配置することで格子に歪みが生じ、A サイトの陽イオンの拡散を抑制することが可能だと考えられる。発表では、分子動力学法によるイオンの拡散シミュレーション結果についても報告する。

4.参考文献

1) Edoardo Mosconi et al., J. Phys.Chem. C, 2013, 117, 13902–13913.

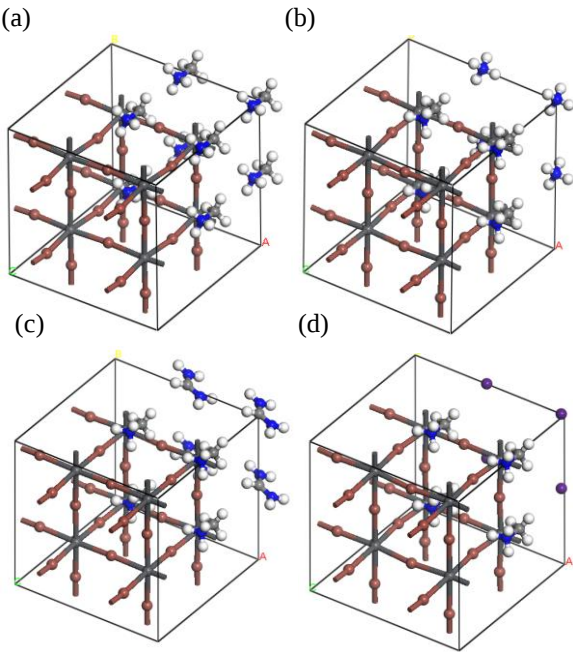


Fig.1 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, (b) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}((\text{NH}_4)_{0.5}\text{PbI}_3)$, (c) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}((\text{NH}_2)_2\text{CH})_{0.5}\text{PbI}_3$, (d) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{Cs})_{0.5}\text{PbI}_3$.

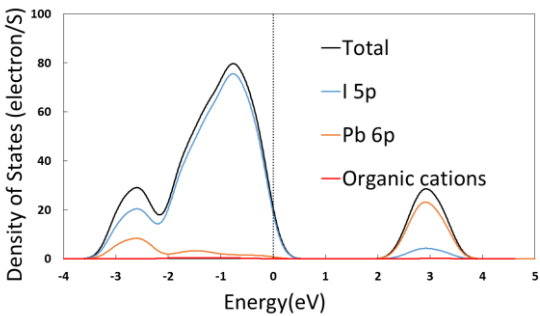


Fig.2 Partial density states of (b) model.

Table.1 Calculated structural parameters of models.

Model	α, β, γ (°)	Cell volume ($\text{\AA}^3$)
(a)	89.139, 1.233, 89.755	2057.22
(b)	90.970, 90.016, 90.845	2024.64
(c)	90.844, 87.817, 89.275	2098.99
(d)	90.065, 89.958, 90.215	2137.18