

有機-無機ペロブスカイトにおける有機カチオンの 回転運動の制御可能性に関する理論的考察

Theoretical Study on Rotational Controllability of Organic Cations in Perovskites

首都大院理工, ^{○(DC)}菅野 翔平, 今村 穰, 波田 雅彦

Tokyo Metropolitan Univ., ^{○(DC)}Shohei Kanno, Yutaka Imamura, Masahiko Hada

E-mail: kanno-shouhei@ed.tmu.ac.jp

【序論】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に代表される有機-無機ペロブスカイトを用いた太陽電池は、20%を超える光電変換効率を記録している。これらのペロブスカイトの電子物性に関連して、結晶中の有機カチオンの再配向によってキャリアや格子欠陥の電荷が遮蔽され、キャリアが長寿命化することが示唆されている[1]。我々はこれまでに、第一原理計算を用いて、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 及び代替ペロブスカイトである $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}$ or Cl) と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{or Cl}$) 中の CH_3NH_3^+ (methylammonium, MA) の回転障壁を報告した[2]。

一方、MA の代替カチオンとして $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (formamidinium, FA) を用いたペロブスカイト太陽電池でも、20%を超える変換効率が報告された。最近、 FAPbI_3 中の FA は、室温で N-N 軸周りに回転していることが第一原理分子動力学計算から示唆された[3]。しかし、FA の回転のポテンシャルエネルギー曲面は得られておらず、代替ペロブスカイト中の FA の回転運動に関する実験・理論的研究は依然行われていない。本研究では、第一原理計算によって cubic 相の FAPbI_3 及び代替ペロブスカイト中の FA の回転運動に関して包括的に検討した。

【方法】FA の回転障壁は周期的境界条件での DFT 計算で求めた。図 1 のように、FA の重心と C 原子を結ぶ線分周りの回転角を θ 、N-N 軸周りの回転角を φ と定義し、構造最適化で得られた FA の配向を $\theta = 0^\circ$ 、 $\varphi = 0^\circ$ とした。 θ と φ を変化させて配向を生成し、FA の C と N 以外の原子と格子定数を構造緩和させて全エネルギーを計算した。

【結果・考察】 FAPbI_3 中の FA の回転ポテンシャル曲面を図 2 に示す。ポテンシャル曲面は大きな異方性を示しており、 φ 方向に回転する場合の障壁は $4 \sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較的小さい。一方、 θ 方向の障壁は $10 \sim 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較的大きい。このような障壁の異方性は MA の回転では現れず[2]、FA に特有である。以上の検討から、FA の回転運動はその方向を制御できることが示唆された。代替ペロブスカイトも含めた詳細は当日報告する。

[1] H. Zhu *et al.*, *Science*, **353**, 1409 (2016).

[2] S. Kanno, Y. Imamura, A. Saeki, M. Hada, *J. Phys. Chem. C*, Accepted.

[3] M. A. Carignano *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 27109 (2016).

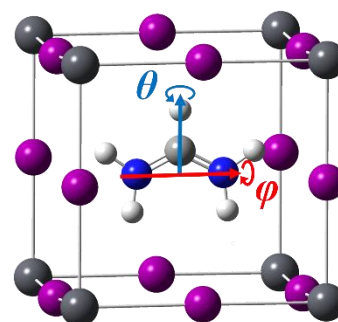


図 1 結晶中の FA の回転の模式図

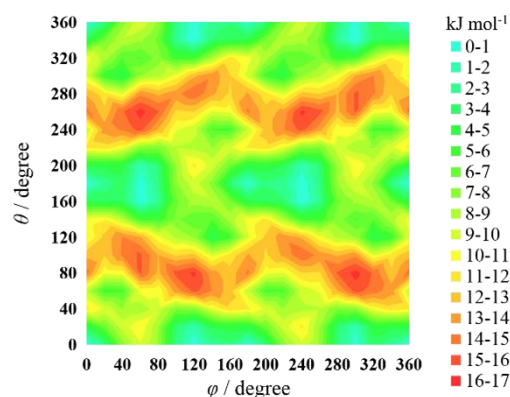


図 2 FAPbI_3 中の FA の回転ポテンシャル曲面