

第一原理計算による有機無機ペロブスカイト化合物の熱電特性評価

Thermoelectric properties assessment of organic-inorganic perovskite compounds

by first-principle calculation

○山崎 純、山本 久美子、飯久保 智 (九工大生命体)

○Jun Yamasaki, Kumiko Yamamoto, Satoshi Iikubo (Kyushu Inst. Tech.)

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

代表的な熱電変換材料としては Bi_2Te_3 や PbTe などが挙げられるが、近年太陽電池の光吸収層として注目を集めてきた有機無機ペロブスカイト化合物も比較的高い熱電特性を示す。例えば $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は熱電性能指数 $ZT \sim 0.2$ が報告されているが^[1]、これは高い電気伝導度に加え、熱伝導が有機分子により抑制されていることが要因と考えられている。ZT に寄与する電気伝導度とゼーベック係数はキャリア濃度に強く依存することから、ZT の向上には電子構造の正しい理解が必要不可欠である。そこで本研究では第一原理計算を用いて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の電子状態を明らかにし、理論的な ZT の算出を行った。さらにキャリア濃度の制御を目的として A サイトの CH_3NH_3^+ を 2 価の陽イオンで置換することについて検討を行った。

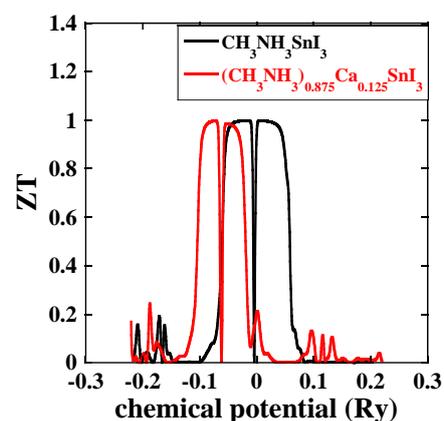
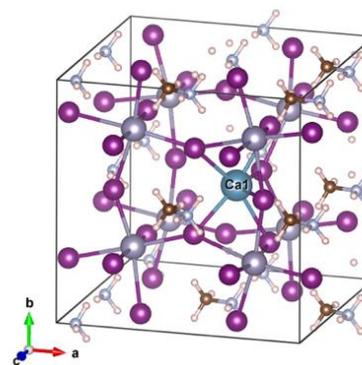
計算にはペロブスカイト構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ を用いた。この構造に対し、第一原理計算コード VASP を用いて電子状態計算を行い、得られた電子状態密度を用いて輸送特性量計算コード BoltzTraP^[2] によるゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度等の計算を行った。Fig.1 には室温における熱電性能指数 ZT の化学ポテンシャル(μ)依存性を示す。 $\mu=0$ 付近では $ZT \sim 1$ となっていることがわかり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ は高い ZT を示す可能性があることがわかる。このときのキャリア濃度は $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ と見積もられるが、実験的に観測されているキャリア濃度は $\sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 程度と報告されている^[1]。このことから、実験に用いられている試料では、欠陥等の要因でキャリア濃度が抑制されている可能性が示唆される。

さらに 2 価の陽イオンを A サイトに導入した計算を行った。Fig.2 は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセルに対して CH_3NH_3^+ を Ca^{2+} に置換した構造である ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{SnI}_3$)。Fig.1 に示す Ca^{2+} をドーブした系の ZT を元のものと比較すると、ZT 曲線のおおまかな形を維持したまま、 μ が負の方向にシフトしていることがわかる。この結果からバンド構造を維持したままキャリア濃度が変化していることがわかり、不純物の導入によるキャリア濃度の制御は十分可能であると考えられる。

【参考文献】

[1] X. Mettan et al. J. Phys. Chem. C. 2015 119, 11506 – 11510

[2] G. K. H. Madsen et al., Comput. Phys. Commun., 175 (2006) 67

Fig.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ と Ca 置換系に対して行った ZT の計算結果Fig.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ に Ca^{2+} を置換した結晶構造