

新規組成ペロブスカイト太陽電池の結晶構造と電子構造の予測

Theoretical study on the structures of novel organic-inorganic hybrid perovskites

磯谷 祐弥、○高羽 洋充 (工学院大工)

Yuya Isogai and °Hiromitsu Takaba (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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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。我々は、前回の発表¹⁾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バンドギャップの低下を確認した。本研究では、新たに X サイト a あるいは B サイトイオンを別の元素に置換することによりバンドギャップ等に及ぼす影響を密度汎関数法計算を用いて検討した。

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。また、初期構造は立方晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ をもとに A サイトと X サイトを置換することで構築した。

3. 結果と考察

ここでは、X サイトを CN および SCN で置換したモデルの計算結果を説明する。DFT から得られた SCN 置換モデルの安定構造についての結果を Fig. 1 と Table 1 に示す。c 軸が大きく伸長して格子構造が正方晶に変化した。格子体積は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ モデルと比較して 28.3% 増加した。結晶構造が 2 次元の層構造となっていることから、構造が不安定であることが想定される。一方、CN 置換モデルについては、若干 c 軸長が伸びたものの、大きな結晶構造の変化はなく 3 次元結晶をほぼ保っていた。しかしながら、バンドギャップは増加し太陽電池としては望ましい構造とはいえない。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbSCN}$ モデルの部分状態密度を Fig. 2 に示した。この図より、価電子帯上端は S 3p 軌道、伝導帯下端は Pb 6p 軌道から構成されており、X サイト元素がバンドギャップの変化に大きく寄与していた。講演では B サイトを置換したモデルについての検討結果についても報告する。

4. 参考文献

1) H. Takaba et al., Chem.Phys., 485-486 (2017) 22.

Table.1 Calculated lattice constants and band gap

	a,b,c (Å)	$\alpha,\beta,\gamma(^{\circ})$	Band gap (eV)
Cubic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	12.66/	89.14/	1.56
	12.68/	91.23/	
	12.82	89.76	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbSCN}$	11.01/	94.47/	1.48
	11.02/	92.00/	
	21.91	86.22	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCN}$	10.95/	89.15/	3.62
	10.95/	87.99/	
	14.09	91.49	

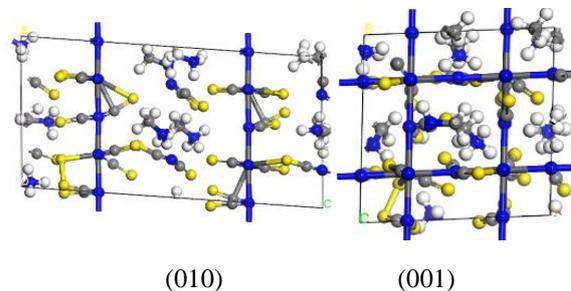


Fig. 1 Stable structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbSCN}$

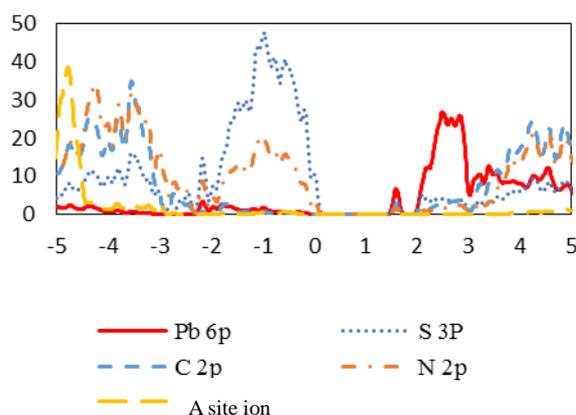


Fig. 2 Partial density of states for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbSCN}$.