

有機無機ペロブスカイト化合物における部分置換系の構造安定性

Evaluation of Structural stability in organic-inorganic perovskite compounds

○山本 久美子、飯久保 智、山崎 純、尾込 裕平、早瀬 修二（九工大生命体）

○Kumiko Yamamoto, Satoshi Iikubo, Jun Yamasaki, Yuhei Ogomi, and Shuzi Hayase
(Kyushu Inst. Tech.) E-mail: iikubo@life.kyutech.ac.jp

有機無機ペロブスカイト型太陽電池は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が光吸収層として動作することが報告されて以来大きな注目を集めている。プリント技術により製造できるため低コスト化が可能であるが、実用化に向けては鉛の使用や安定性の低さが課題となっている。本研究グループでは、第一原理計算を用いてペロブスカイト構造 ABI_3 の構造安定性について調査してきた。今回、B サイトを様々な元素で部分置換を行い、ペロブスカイト構造が安定化する起源について調べた結果について報告する。

図 1 は、第一原理計算による部分置換系の安定構造探索の $\text{APb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の生成エネルギーの結果である。A サイトを $\text{MA}^+(\text{=CH}_3\text{NH}_3^+)$, $\text{FA}^+(\text{=CH}(\text{NH}_2)_2^+)$, Cs^+ とし、エネルギーの基準は、 APbI_3 と ASnI_3 とした。A=Cs の場合には、エネルギー値が負の値を示す構造が多数確認でき、ペロブスカイト構造が安定化していることがわかる。この $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の構造では、 $x=0.125, 0.875$ で最も安定であり、この間の組成域では Pb-rich 相と Sn-rich 相に相分離することを示す。本研究グループで合成した試料では、 $x=0.1, 0.3\sim 0.7$ において実際に Pb-rich 相と Sn-rich 相に相分離していることが確認されており、計算と実験との良好な対応がみられた。図 2 は、 $\text{AIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の安定構造探索の結果である。 $\text{APb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の場合とは異なり、A サイトが MA, FA の場合に構造が安定化していることがわかる。

部分置換系におけるエネルギー変化は、電荷量の違いによるクーロンエネルギーの利得と、歪みエネルギーに起因すると考えられる。Bader charge analysis の結果からは、 $\text{APb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ については前者の寄与で自然に説明することができる。その一方で $\text{AIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ は、クーロンエネルギーの利得は同様に A=Cs で安定化する結果を導くため、計算結果を説明することができない。前者と後者の違いとしては、In は +1, +3 価が安定であり、2 価の Pb、Sn とは価数が異なる。このような場合には、クーロン相互作用によるエネルギーの利得のみでは説明することができず、歪みエネルギーなどの他の寄与についても考慮する必要があると考えられる。

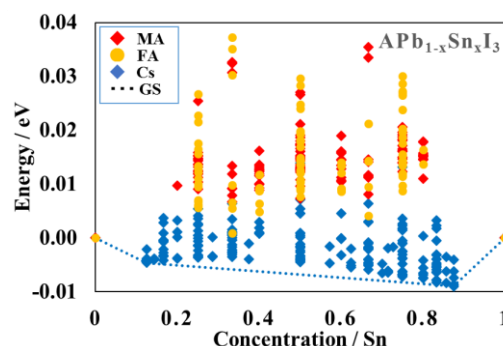


図 1: 第一原理計算で算出した $\text{APb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の生成エネルギー

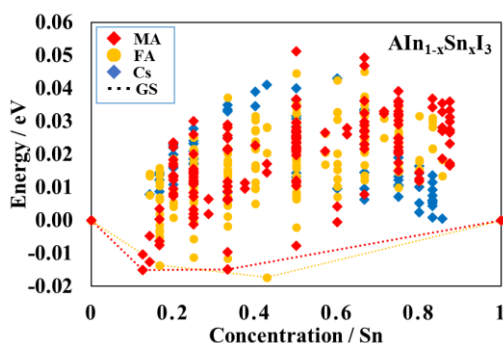


図 2: 第一原理計算で算出した $\text{AIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ の生成エネルギー