

## 有機無機ハイブリッドペロブスカイトにおける 振動及び回転運動に関する理論的検討

### Theoretical Study on Vibrations and Rotations in Hybrid Perovskites

首都大理工<sup>1</sup>, 阪大工<sup>2</sup> ○(M2)菅野 翔平<sup>1</sup>, 今村 穰<sup>1</sup>, 佐伯 昭紀<sup>2</sup>, 波田 雅彦<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>, °Shohei Kanno<sup>1</sup>, Yutaka Imamura<sup>1</sup>, Akinori Saeki<sup>2</sup>,

Masahiko Hada<sup>1</sup>

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

【序論】有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの光劣化や強誘電的性質に、ペロブスカイト中の有機カチオンの回転運動が関係することが示唆されている。最近、cubic 相の  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ペロブスカイト中の  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  カチオン(MA)は、350 K では 2.7 ps の周期で回転していることが報告された<sup>1)</sup>。しかし、代替材料を含めた MA の回転運動障壁、緩和時間等の包括的な検討は依然行われていない。本研究では、第一原理計算から cubic 相における  $\text{MABX}_3$  (B = Pb, Sn; X = I, Br, Cl) 中の MA の回転のエネルギー障壁と緩和時間を求めた。

【方法】MA の回転のエネルギー障壁は周期的境界条件での DFT 計算により求めた。各配向について回転させた MA 中の C, N 原子は固定し、他の原子と格子定数を構造緩和させてエネルギーを計算した。各配向について得られたエネルギーから MA の回転障壁を決定した。また、MA の回転緩和時間はアレニウスの法則から予測した。

【結果・考察】得られた MA の回転障壁を Table 1 に示す。MAPbX<sub>3</sub> 中の Pb を Sn に置換すると回転障壁は X の種類に関わらず大きくなり、MA の最近接イオンであるハロゲン化物イオン X については、障壁は I < Br < Cl の順に増加することがわかった。フォノンの解析から、BX<sub>3</sub> 無機骨格のソフトフォノンの一部が MA の回転と結合しており、B-X-B 変角モードの振動数が高いほど、回転障壁が大きくなることがわかった。

各ペロブスカイト中の MA の回転緩和時間を Fig. 1 に示す。MAPbI<sub>3</sub> 中での MA の回転緩和時間は、350 K で 2.65 ps であり、実験値と良い一致を示した。また、回転障壁の増加に伴い、回転緩和時間も増加している。以上の検討から、代替元素を用いることで回転運動を制御でき、回転に起因する不安定性を含む電子物性が変化することが示唆された。詳細は当日報告する。

Table 1 Rotational barriers of MA

| Perovskites         | Rotational barriers /kJ mol <sup>-1</sup> |
|---------------------|---|
| MAPbI <sub>3</sub>  | 9   |
| MASnI <sub>3</sub>  | 10  |
| MAPbBr <sub>3</sub> | 11  |
| MASnBr <sub>3</sub> | 14  |
| MAPbCl <sub>3</sub> | 16  |
| MASnCl <sub>3</sub> | 22  |

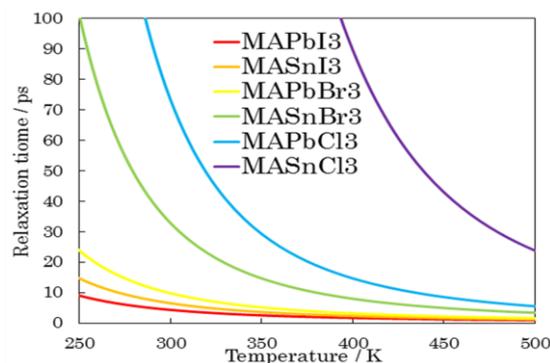


Fig. 1 Rotational relaxation times of MA

1) T. Chen, B. J. Foley, B. Ipek, M. Tyagi, J. R. D. Copley, C. M. Brown, J. J. Choi and S. H. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 31278.