

ハイブリッドペロブスカイト半導体における光学遷移： センターカチオン効果の定量的評価

Optical transitions in hybrid perovskite semiconductors: Quantitative analysis for the effect of center cation

岐阜大学 電気電子・情報工学科¹,

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター²

◦加藤 雅人¹, 藤関 健正¹, 宮寺 哲彦², 杉田 武², 藤本 祥平¹,
近松 真之², 藤原 裕之¹

Gifu University¹, AIST²

◦M. Kato¹, T. Fujiseki¹, T. Miyadera², T. Sugita², S. Fujimoto¹, M. Chikamatsu², and H. Fujiwara¹

E-mail: fujiwara@gifu-u.ac.jp

【はじめに】有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体は、高い変換効率を有する低コスト太陽電池が実現可能な材料として注目されており、特にセンターカチオンとして、 CH_3NH_3^+ (MA^+), $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)および Cs^+ を混合した材料において高い変換効率が報告されている¹⁾。これまでに我々は、 APbI_3 型ペロブスカイト半導体の紫外・可視光吸収は、主に $5p$ 軌道の電荷分布によって決定され、さらに $\text{I}\cdots\text{H-N}$ 水素結合による電荷密度分布の偏りが光吸収に大きな影響を与えることを DFT 計算により明らかにした^{2,3)}。本研究では、 APbI_3 型ペロブスカイトにおいて、センターカチオンが光吸収に与える影響を定量的に評価することを試みた。

【計算方法】DFT 計算では、交換相関汎関数に PBE を用いた。また、 APbI_3 の A サイトに MA^+ , FA^+ , Cs^+ , NH_4^+ を導入した立方晶の結晶構造²⁾を仮定した。

【結果および考察】 APbI_3 の可視光吸収は、価電子帯の頂上($E = 0$ eV)から 0.5 eV 程度下がったエネルギー領域の電荷分布により決定されている^{2,3)}。図 1 は、このエネルギー領域における FAPbI_3 の電荷分布を示しており、図の a, b, c は、単位格子の a, b, c 軸に対応する。図の $Q_{\text{I},a-c}$ は、このエネルギー領域における a-c 軸方向の各 I 原子の電荷量を示しており、特に電荷は、 $Q_{\text{I},a}$ と $Q_{\text{I},b}$ が高く $Q_{\text{I},c}$ は非常に小さい。さらに本研究では、 $Q_{\text{I},a-c}$ が同じエネルギー領域の全電荷量に占める割合 ($Q_{\text{I}}/Q_{\text{Total}}$)を算出した。また、 APbI_3 の光吸収を示す指標として、同じ価電子帯からの光学遷移に対応する a-c 各軸方向の ϵ_2 値を求めた。図 2 は、各構造の $Q_{\text{I}}/Q_{\text{Total}}$ と算出した各軸方向の ϵ_2 値を対応させた結果を示しており、カチオンの種類ごとに $Q_{\text{I}}/Q_{\text{Total}}$ が最も低くなる値を赤プロットにより示している。図から分かるように、 $Q_{\text{I}}/Q_{\text{Total}}$ と ϵ_2 値は、非常によい線形性を示す。A サイトに FA^+ を導入した場合は、I と N との距離が近く、さらに FA^+ に N 原子が 2 つ存在するため、センターカチオンと I 原子との相互作用により、c 軸の I 原子の電荷($Q_{\text{I},c}$)が減少する。その結果、 FAPbI_3 は、最も低い光吸収(ϵ_2 値)を示し、実験で確認されている FAPbI_3 における光吸収の低下を説明することができる。一方、A サイトに Cs^+ を導入した場合は、センターカチオンと I 原子との相互作用が極めて小さく、高い ϵ_2 値を示した。以上の結果から、これまでの理解とは異なり、センターカチオンが光吸収に大きな影響を与えることを定量的に明らかにした。

1) Saliba et al., Energy Environ. Sci. **9**, 1989 (2016), 2) Kato et al., arXiv:1605.05124 (2016), 3) 加藤他：第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 14a-A41-7 (2016)。

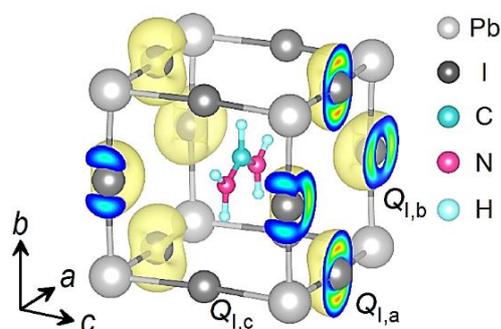


Figure 1. Charge density profile of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$.

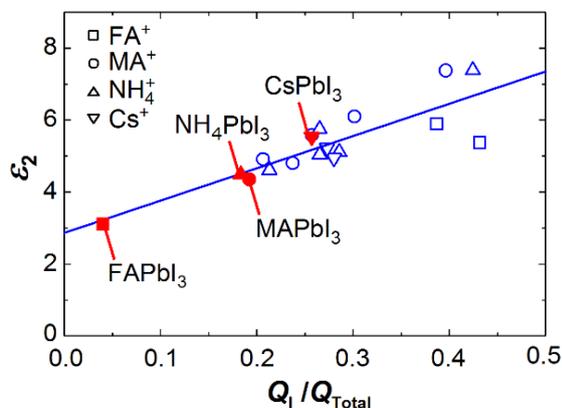


Figure 2. ϵ_2 values in APbI_3 as a function of the valence charge ratio $Q_{\text{I}}/Q_{\text{Total}}$.