ペロブスカイト型ハロゲン化鉛：困った材料

Perovskite lead-halides: annoying properties

物材機構¹, ○宮野 健次郎¹, 白井 康裕¹, 柳田 真利¹, 石岡 邦江¹, (P) Dhruva Khadka¹, (P) Xiaoqing Chen¹

NIMS¹, Kenjiro Miyano¹, Yasuhiro Shirai¹, Masatoshi Yanagida¹, Kunie Ishioka¹, Dhruva Khadka¹, Xiaoqing Chen¹

E-mail: MIYANO.Kenjiro@nims.go.jp

(CH₃NH₃)PbI₃ (以下 MAPI) で代表されるペロブスカイト構造をした鉛のハロゲン化物を発電層とする太陽電池は、短期間に多くの研究者が集中的に研究することで発電効率が急速に向上し、22%を超えるに至った。しかし、膨大なデータが蓄積された割にはその解釈に対するコンセンサスは乏しく、この材料の有用性（実用的にも物質科学的にも）について明確なビジョンがあるとは言い難い。我々がこの数年来の研究の中で感じてきた**困惑**を整理して提示したい。

困惑 1：鉛 環境への影響から、鉛を含んでいることは望ましくない。しかし、太陽電池として高効率であるために鉛が必須であるかどうかは明らかでない。これは、以下に述べるように、そもそもなぜ高効率が達成できているかが説明できていないことと表裏一体であり、計算機を使った材料探索の意味を問う格好の例題かも知れない。

困惑 2：混合伝導体 結晶は Pb²⁺と I⁻から作られるイオン性骨格から成る。完全な結晶構造を仮定すれば、様々な近似の程度はあるにしても数値計算が予想する電子構造に大きな差はない。一方、その化学組成的安定性はかなり脆弱である。例えば、(CH₃NH₃)I + PbI₂ → MAPI の生成エンタルピーは小さく、高濃度のショットキー欠陥が想定され、これを介したイオン伝導が可能である。実際、高電界下でのイオンドリフトが観測されている。つまり MAPI は電子もイオンも動く混合伝導体である。半導体の伝統的な解析手法はこのような状況を想定していない。また、この状況が望ましくないと一概には言えない。有機 EL 素子で知られているように、イオンの偏極によって自発的なホモジャンクションができ、効率向上に役立っている可能性さえある。

困惑 3：フォノン 最近の中性子散乱によれば、室温では MAPI からの明確なフォノンピークが見られない。また、ポンプ・プローブ分光で普通見られるコヒーレント・フォノンの振動がほとんど見られない。さらに、熱伝導度が非常に低い。第一原理計算によれば、キャリアは大きな格子変形を伴う。キャリアの移動度は 10 cm²/Vs の程度であるにもかかわらず拡散長が 1 μm を超えるといわれているが、フォノンの異常な振舞いがある根底にあると示唆されている。

固体物理の教科書的描像から正反対の混沌とした以上の現象が、高効率太陽電池の性能と関わっているというのが、我々のスタンスである。MAPI が材料メニューの中の孤立特異点なのか、固体物理が知らず知らずに避けてきた物質群の氷山の一角なのか。本講演が大方の（特にこれまで**胡散臭い**と思っていたらした方の）興味を引くきっかけになれば幸いである。