

ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおけるドーパントの特性： 第一原理計算による検討

First-principles Study of Doping Property of Lead Halide Perovskites

千葉大理¹ ◯(M2)赤井 慧¹, 中山 隆史¹

Chiba Univ.¹, ◯Satoshi Akai¹, Takashi Nakayama¹

E-mail: adka1770@chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、低コスト・高効率の新しい太陽電池材料として期待されている[1]。発電効率向上のためには単純な p, n 型の精製が必要であり、特にキャリア密度が高く欠陥の少ない試料の作成が望まれている。しかし、不純物置換を狙って Bi 原子をドーピングすると、結晶中に欠陥が生成され発光効率が落ちることが報告されている[2]。そこで本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に 13 族および 15 族の原子を置換ドーピングした時の安定性と電子状態について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算(VASP code)を用いて検討した。計算には $3\times 3\times 3$ の unit cell を用い、1 つの Pb 原子をドーパント原子に置換した。

Fig.1(a)に、各ドーパントの形成エネルギー（真空中のドーパントと $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中の Pb を交換させるエネルギー）を示す。形成エネルギーは、13 族原子では約 2eV、15 族原子では約 1.5eV であり、どちらも大きいため単純な置換は起こりにくいことが分かる。特に 14 族原子の場合と比べると、ドーパントの電荷不整が単純に原因と考えられる。Fig.1(b)、1(c)にバルク $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 及び Bi をドーピングさせた場合のバンド構造を示す。Bi が単純に置換ドーピングできたとすると、伝導帯の下にドナーバンドが発生していることがわかる。As, Sb の場合も同様なドナーバンドが現れる。一方、13 族の場合は、価電子帯の上部にアクセプターバンドが現れるがそのエネルギー位置は深い。これは、Pb サイトにおける置換は p 型には有利でないことに関係すると思われる。

講演では、ハロゲンを変えた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の場合の結果も示すと共に、複合原子ドーパントの可能性についても議論する予定である。

[1] 2. M. A. Green et al., Prog. Photovolt., **26**, 7, 427 - 436 (2018).

[2] Y. Yamada et al., J. Phys. Chem. Lett. **8**, 5798 (2017).

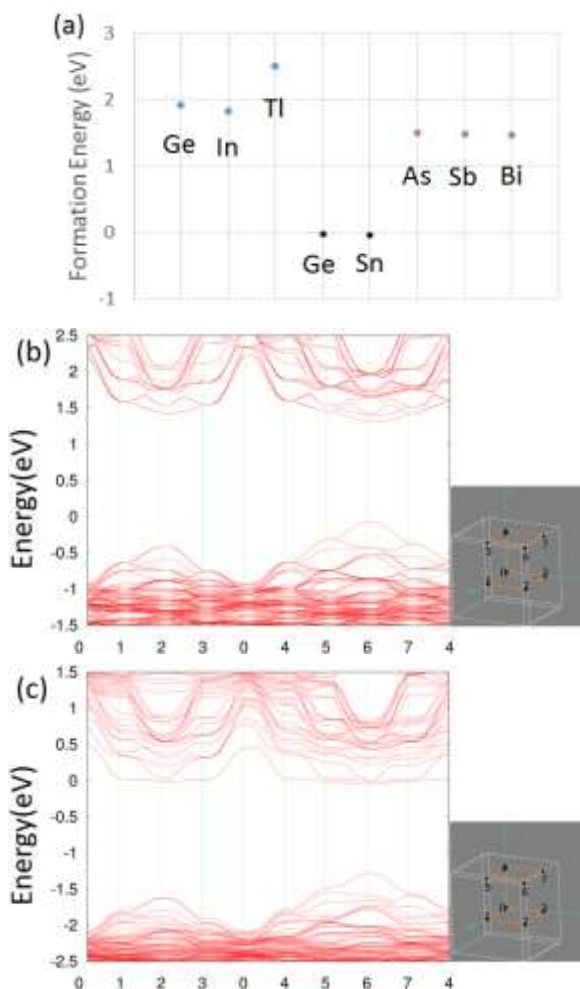


Fig.1 (a) Calculated formation energies of various dopants in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Calculated band structures of (b) bulk $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and (c) Bi-doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.