

# 第一原理計算と遺伝的アルゴリズムによる 有機-無機ハイブリッド材料の状態図予測

## The phase diagram prediction of organic-inorganic hybrid materials

パナソニック株式会社<sup>1</sup>, 東京工業大学<sup>2</sup> ○横山 智康<sup>1</sup>, 大内 暁<sup>1</sup>, 井垣 恵美子<sup>1</sup>, 笹川 崇男<sup>2</sup>

Panasonic Corporation<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>, °Tomoyasu Yokoyama<sup>1</sup>, Satoru Ohuchi<sup>1</sup>,

Igaki Emiko<sup>1</sup>, Takao Sasagawa<sup>2</sup>

E-mail: yokoyama.tomoyasu@jp.panasonic.com

**背景:** 有機-無機ハイブリッド材料からなるペロブスカイト太陽電池は、その発見からわずか数年で変換効率が 20 %を超え、類まれな性能向上の速さが注目されている。代表的なハイブリッド材料としてペロブスカイト構造の A サイトがメチルアンモニウムカチオンの  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) や、ブチルアンモニウムカチオンの  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  ( $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ ) などが知られているが、これら以外にも有機分子と無機結晶の組み合わせから多種多様なハイブリッド材料が報告されている。しかしながらその多様性と結晶構造の複雑さゆえに、汎用的にハイブリッド材料を計算により探索することは難しかった。そこで本研究では第一原理計算と遺伝的アルゴリズムによる構造予測手法により、組成ごとに結晶構造を予測しそれらを統合することで状態図の作成を行った。

**計算方法:** MA-Pb-I 系をターゲットとし USPEX コードを用い遺伝的アルゴリズムによる結晶構造予測を行った。構造の組み立ての際は、有機分子 (MA) と無機骨格 (PbI, PbI<sub>2</sub>, PbI<sub>3</sub> など) をそれぞれクラスターとして扱った。結晶構造の最適化および電子状態解析には VASP コードを用い、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。

**計算結果:** 図 1 (a) に本手法で得られた MAI-PbI<sub>2</sub> 擬二元系状態図を示す。MAPbI<sub>3</sub> が安定な一方、MA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> などは不安定となり、これは実験報告と一致する[1]。図 1 (b) から (d) に本手法で得られた MAPb<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, MAPbI<sub>3</sub>, MA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, MA<sub>3</sub>PbI<sub>5</sub> の結晶構造を示す。(c) の MAPbI<sub>3</sub> 予測構造はペロブスカイト型をよく再現しており、第一原理計算によるバンドギャップの計算値も実構造とよい一致を示した。以上の

ように、本手法を用いることでハイブリッド材料の結晶構造および状態図の予測が可能なることを実証することに成功した。当日は MA 以外の有機分子の状態図などの議論も行う予定である。

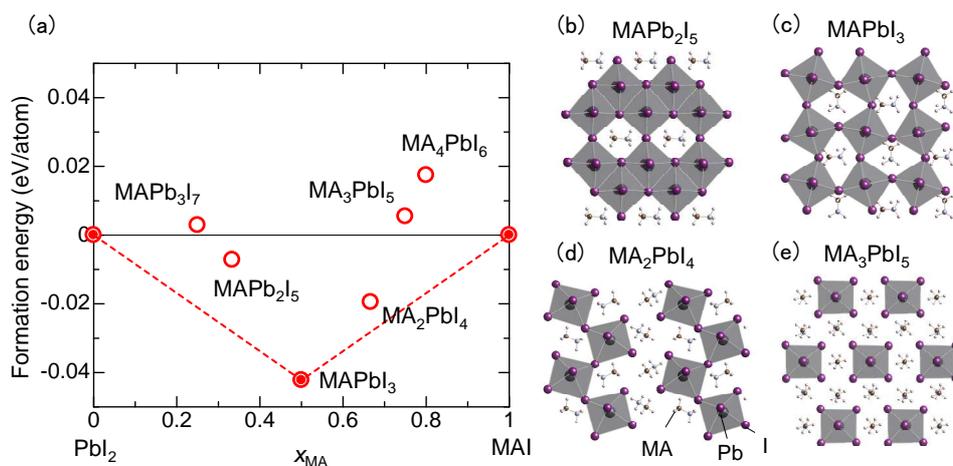


図 1. 遺伝的アルゴリズムを活用した第一原理計算で得られた (a) MAI-PbI<sub>2</sub> 擬二元系状態図。点線は形成エネルギーの凸包 (convex hull) でありこの線上の物質が基底状態で安定相となる。本手法により予測された (b) MA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, (c) MAPbI<sub>3</sub>, (d) MA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, (e) MA<sub>3</sub>PbI<sub>5</sub> の結晶構造。

[1] C. C. Stoumpos *et al.* *Inorg. Chem.* (2013) 52, 9019.