

第一原理計算を用いた有機無機ペロブスカイト派生一次元結晶における 系統的有機カチオン変化に伴う電子状態の比較

First-principles calculations on the electronic properties of perovskite derived 1D
crystals with various organic cations

阪大院基礎工¹ ○(M1)森山 紘平¹, (D3)Thi-Mai Huong Duong¹, 大戸 達彦¹, 多田 博一¹

Σ-Osaka Univ.¹, ○Kohei Moriyama¹, Thi-Mai Huong Duong¹, Tatsuhiko Ohto¹, Hirokazu Tada¹

E-mail: moriyama@molectronics.jp

有機無機ハイブリッドペロブスカイト(ABX_3 , A=有機カチオン、B=金属カチオン、X=ハロゲン)は光電変換素子への応用が期待され注目を集めている。一般的な3次元構造に加え、3次元構造における BX_6 正八面体のつくる空隙のサイズより大きな有機カチオンを組み合わせると、2次元や1次元の結晶が生じることが知られている。この低次元結晶は、有機物の種類により多様な構造を持ち、電子物性の制御に期待が持たれる。我々は、ピリジンおよびその誘導体を挿入することにより、2次元及び1次元の結晶を得た[1,2]。

本研究では、4種類の有機カチオン(4-アミノメチルピリジン、ピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン)を挿入した結晶を選択し、実験によって得られた結晶構造をもとに第一原理計算によって状態密度を算出した。計算には、スピン軌道相互作用やHybrid汎関数を取り入れることで精度を高めた。図(b)は、計算による孤立分子のLUMO準位を表す。値は真空準位から測った電子親和力の大きさである。図(c)は、結晶の状態密度である。各カチオンの状態密度に応じて、LUMO準位が変化している。この軌道は八面体、有機カチオンから形成される。これは、LUMO準位が八面体と混成軌道を形成しない結果と一致する[3]。一方、HOMO準位は、八面体から形成される価電子帯の中に位置する。

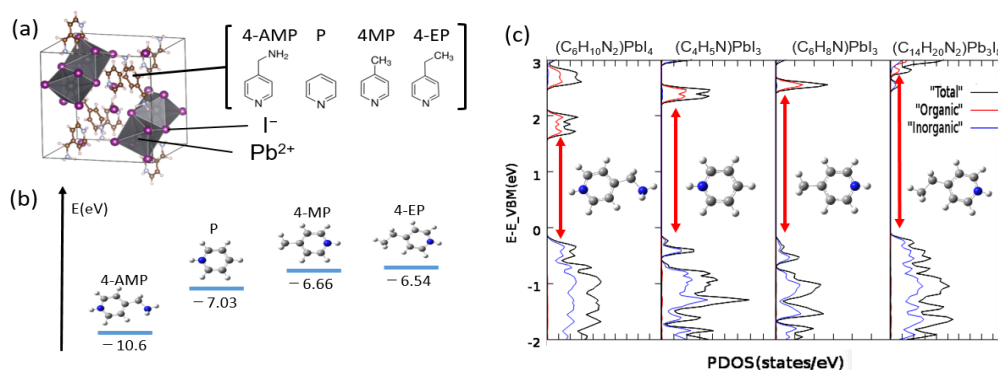


図 (a)計算に用いた有機無機ペロブスカイト派生一次元結晶の構造。(b)B3LYP/6-31G(d,p)による有機カチオンのLUMO準位。(c)第一原理計算による一次元結晶の状態密度。赤の両矢印で表すバンドギャップが変化の様子が示されている。4-AMP:4-aminomethylpyridine, P:Pyridine, 4-MP:4-methylpyridine, 4-EP:4-ethylpyridineを表す。

[1] Thi-Mai Huong Duong et al, *Appl. Phys. Express* **11** 115502.

[2] Thi-Mai Huong Duong et al, *Journal of Crystal Growth* **537** 2020 125577.

[3] N. I. Selivanov, et al, *Dalton Trans.* **2020**, 49,4390.