

Sn ペロブスカイトの Sn 欠損に A サイトイオンが及ぼす影響

Effect of A site cations on Sn vacancy in Sn perovskite

九工大¹, 電通大², °飯久保智¹, 奥村太一¹, 奥村峻¹, 早瀬修二²

Kyutech¹, UEC², °S. Iikubo¹, T. Okumura¹, R. Okumura¹, S. Hayase²

E-mail: iikubo@life.kyutech.ac.jp

有機無機ペロブスカイト太陽電池は 20%以上の高い光電変換効率、プリンタブルな特徴が注目されているが、安定性の低さや鉛含有の課題が残っている。鉛フリー化に向けて Sn ペロブスカイトの研究が進められているが、光電変換効率は鉛系に比べて低く、この原因として Sn に起因する格子欠陥が考えられている。実験的には A サイトを占める有機分子が大きくなると、Sn 欠陥が抑制され効率が向上することが示唆されており、この微視的なメカニズムを明らかにすることは大変興味深い。第一原理計算を用いた先行研究^[1]では、MASnI₃ と FASnI₃ の Sn-I 結合を調べた結果、MA に比べて FA の方が Sn-I の反結合性が弱くなっていると述べられている。そこで本研究グループでも同様に、第一原理計算を用いて、Sn ペロブスカイトの Sn 欠損に A サイトイオンが及ぼす影響を調べた。

計算には第一原理計算コード VASP を用いて構造最適化を行い、COHP(crystal orbital overlap population) 解析により Sn-I 結合について調べた。図 1 には、計算により得られた Sn の 5s 軌道と I の 5p 軌道の間の部分 COHP(pCOHP)を示す。正の値の大きさが反結合性成分の大きさを示しており、横軸のエネルギーはフェルミエネルギーを基準としている。MASnI₃、FASnI₃、EASnI₃ の反結合性を比較すると、FA が最も大きく、その次に MA、EA の順に小さくなる傾向が観測された。有機分子の中で最も大きい EA の場合に反結合性が弱くなるという結果は、構造が安定化する方向に働くと考えられ、実験から得られている示唆と矛盾しない。しかしながら FA も MA より大きな有機分子であるが、FA の場合の方が反結合性は強くなっており、有機分子の大きさから考えられる傾向とは異なっているようにみえる。さらに大きな有機分子についても同様な計算を行い、有機分子の大きさについての傾向について報告する。

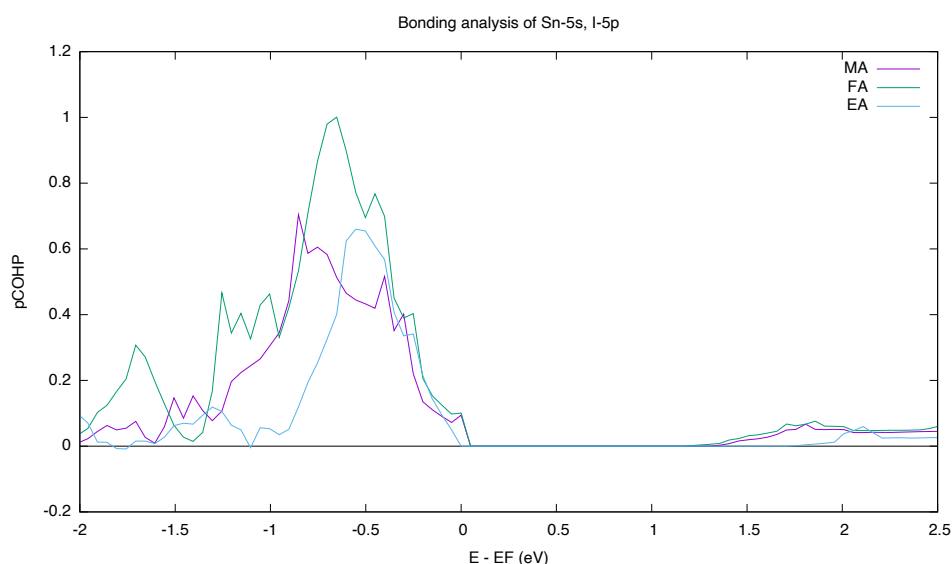


図 1 MASnI₃、FASnI₃、EASnI₃ の COHP 解析結果

[1] T. Shi, et al., J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 15124–15129.