

無機ハライドペロブスカイトの格子振動に関する第一原理計算

Lattice dynamics of all-inorganic halide perovskites: A first-principles study

九工大生命体¹, 物材機構² °河野 翔也¹, 飯久保 智¹, 只野 央将²

Kyushu Inst. Tech.¹, NIMS², °Shoya Kawano¹, Satoshi Iikubo¹, Terumasa Tadano²

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

有機無機ハライドペロブスカイト化合物の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は太陽電池の光吸収層として注目されており、また実用上の観点から鉛フリーで高耐久性を示す類似の無機ハライドペロブスカイト CsSnI_3 にも注目が集まっている。近年では、これらのペロブスカイトが低い熱伝導率を示すことから熱電材料としても注目されているため、熱伝導率は興味深い物性である。しかし、この物質系は温度の低下とともに立方晶から正方晶、さらには直方晶へと構造相転移を示すことが知られている。そのような物質系の第一原理計算による高温安定相の熱物性評価は、 $T=0$ における構造の動的な不安定性に起因して困難である。この問題を解決するには有限温度のフォノン計算を行う必要がある。そこで、本研究では self-consistent phonon (SCPH) 理論に基づいた第一原理フォノン計算を行った[1]。この手法を用いて高温安定相である立方晶の CsSnX_3 ($X=\text{Cl, Br and I}$) と CsPbI_3 を計算することでハライドペロブスカイトの格子熱伝導率への元素置換による影響を調査した。

まず、SCPH 理論に基づいた計算よりフォノンの分散関係を求めた。SCPH 理論を用いた計算により立方晶 CsSnX_3 ($X=\text{Cl, Br and I}$) と CsPbI_3 の有限温度のフォノン分散を求めると、構造の動的な不安定性を示す虚数モードは消失した。これにより、高温安定相の熱物性評価が可能になるため、格子熱伝導率の計算を行った。Fig. 1 に各物質の格子熱伝導率の温度依存性を示す。この計算結果を立方晶の実験結果がないため直方晶の実験結果[2]と比較した。比較から、実験と同様に本計算結果の立方晶も低い格子熱伝導率であることがわかった。重元素を含む物質はフォノンの群速度が小さいため格子熱伝導率が低くなる。そのため、Pb を含む CsPbI_3 の格子熱伝導率が最も低い。一方、最も軽い元素の組み合わせの CsSnCl_3 が最も高い格子熱伝導率になると予測できるが、それに反して CsSnCl_3 は CsSnI_3 と同程度の格子熱伝導率である。

これは CsSnCl_3 のフォノン寿命が他の物質と比べ短いことに起因している。

[1] T. Tadano and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B 92, 054301 (2015).

[2] W. Lee et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 114, 8693 (2017).

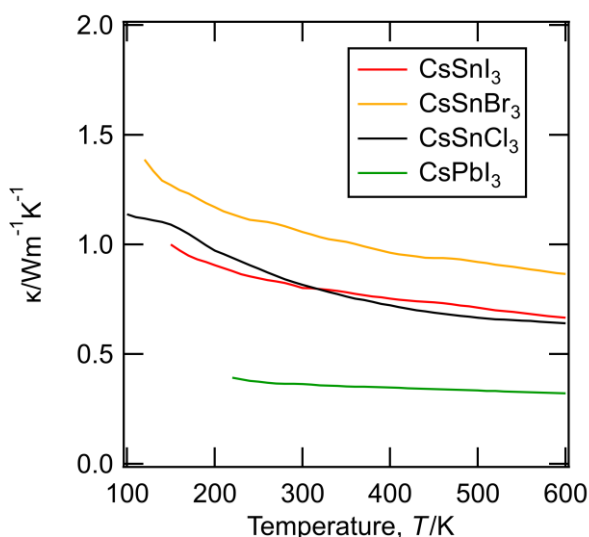


Fig.1 CsSnX_3 ($X=\text{Cl, Br and I}$) と CsPbI_3 の格子熱伝導率の温度依存性