

遷移金属、希土類元素を導入したペロブスカイト結晶の電子構造解析 Electronic Structural Analysis of Transition Metal or Rare-Earth Element Incorporated Perovskite Crystals

滋賀県大工 °鈴木 厚志, 大江 真梨, 岸本 杏人, 奥 健夫

Univ. of Shiga Pref., °Atsushi Suzuki, Mari Oe, Kyo Kishimoto and Takeo Oku

E-mail: suzuki@mat.usp.ac.jp

【序論】ペロブスカイト太陽電池は従来のシリコン系太陽電池に代わる太陽電池として期待され、実用化に向けた研究が行われている。ペロブスカイト太陽電池は変換効率に優れ、ペロブスカイト結晶の組成、結晶構造制御、結晶性を改善することにより性能を向上することができる。しかし、ペロブスカイト層は劣化、分解しやすく、太陽電池として実用化する上で光起電力特性の長期安定性に課題がある。最近、遷移金属 (Mn、Co、Ni)、希土類元素 (Eu、Sm、Tb) [1、2] を導入したペロブスカイト太陽電池が作製され、光起電力特性の長期安定性、結晶構造、電子構造、光起電力機構が明らかにされつつある。本研究は、遷移金属 (Mn、Co、Ni)、希土類元素 (Eu、Sm、Tb) を部分置換したペロブスカイト結晶の電子構造、電子相関、熱力学的安定性を第一原理計算から予測し、遷移金属、希土類元素の導入効果を検討することを目的とする。

【計算方法】 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) ペロブスカイト結晶 (Cubic, $Pm\bar{3}m$, $a = 6.36 \text{ \AA}$) の結晶構造に基づいてスーパーセル ($2 \times 2 \times 2$) を構築し、中央の位置の B サイトの Pb 原子を遷移金属 (Mn, Co, Ni)、希土類元素 (Eu, Sm, Tb) に置換した。Quantum ESPRESSO、Gaussian 09W を用いてエネルギー計算 (PBE、DFT+U、DFT/UB3LYP) を行った。 E - k 曲率から有効質量比を計算した。価電子帯、伝導帯付近の部分状態密度 (pDOS) から遷移金属、希土類元素の混成軌道の影響を検討した。

【結果と考察】 遷移金属 (Mn、Co、Ni)、希土類元素 (Eu、Sm、Tb) を導入したペロブスカイト結晶のバンド構造と部分状態密度 (pDOS) を計算し、3d, 4f 軌道の影響を検討した。遷移金属 (Ni) を導入したペロブスカイト結晶の pDOS から価電子帯付近では I 5p 軌道と Ni 3d 軌道が広域分散化し、伝導帯付近では Pb 6p 軌道が広域分散化した。遷移金属 (Mn、Co) を導入した系では 3d 軌道が価電子帯として局在化した。希土類元素 (Eu) を導入した系では価電子帯付近に I 5p 軌道と Eu d 軌道が広域分散化した。遷移金属 (Ni)、希土類元素 (Eu) を導入した系のホールの有効質量比 (m_h^*/m_0) は FAPbI₃ 系の m_h^*/m_0 に近い値となり、同程度のホール移動度が予想される。遷移金属、希土類元素導入に伴う p, d, f 混成軌道の広域化、金属-配位子間の電荷移動促進、熱力学的挙動に伴い、キャリア移動度、短絡電流密度、光電変換効率、安定性が向上すると予測される。

【参考文献】

1. L. Wang, H. Zhou, J. Hu, B. Huang, M. Sun, B. Dong, G. Zheng, Y. Huang, Y. Chen, L. Li, Z. Xu, N. Li, Z. Liu, Q. Chen, L.D. Sun and C.H. Yan, *Science*, 363 (2019) 265-270.
2. A. Suzuki and T. Oku, *Materials Advances*, 2 (2021) 2609-2616.