

第一原理計算による鉛ハロゲンペロブスカイトの正確なバンドギャップ算出

Accurate band gap calculation of lead halogen perovskite by first-principles calculations

山形大院有機¹, 山形大有機エレ研セ², 山形大有機材料セ³○(M2) 鈴木 陸央¹, 千葉 貴之^{1,2,3}, 城戸 淳二^{1,2,3}Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.¹,Research Center for Organic Electronics², Frontier Center for Organic Materials³°Rikuo Suzuki¹, Takayuki Chiba^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}

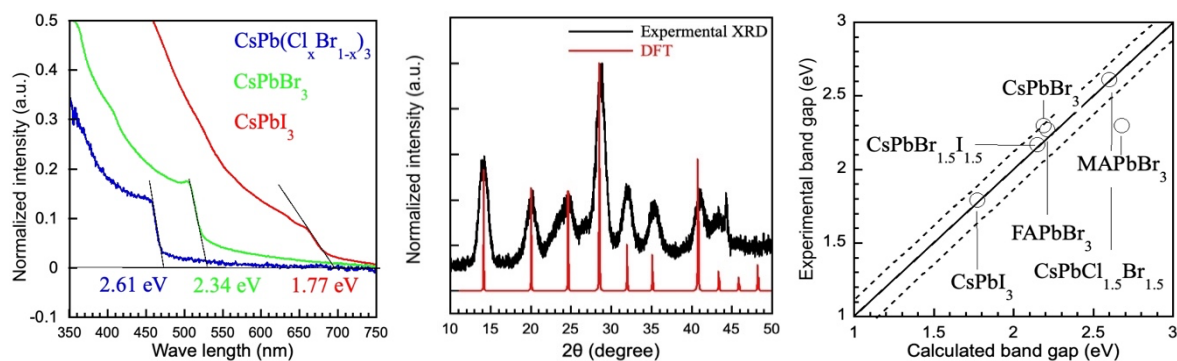
E-mail: t-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドット (PQD) はその特有の欠陥許容性、高発光効率、狭い半値全幅などの性質から次世代の発光材料として期待されている。ハロゲン組成や結晶サイズを制御することで、紫外・可視・近赤外領域の発光を得ることができる^[1]。また、第一原理計算により電子構造を記述し、諸物性を解析する試みも検証されている^[2]。しかしながら、第一原理計算ではバンドギャップを過小評価しやすく、正確なモデリングや物性解析には制限があることが知られている。本研究では、Vienna ab initio Simulation Packages (VASP)^[3]を用いて高精度に諸物性を再現し解析する手法を確立したので報告する。

【実験方法・実験結果】

青・緑・赤色発光を示す CsPb(Cl/Br)₃, CsPbBr₃, CsPbI₃ をホットインジェクション法によりそれぞれ合成し、酢酸エチル・酢酸メチルなどの低極性溶媒を用いた再沈殿洗浄により不純物を除去した。同時にそれらの試料について XRD 測定を行い、PQD の結晶構造を調査した。さらに、UV スペクトルからバンドギャップを測定した(Fig. 1 (a))。また、VASP を用いて立方晶ペロブスカイト構造の計算系作成・構造最適化・バンドギャップ算出を行い、計算値を実験値と比較した(Fig. 2 (b) (c))。このとき、従来用いられる GGA: PBE ではなく GGA: PBEsol 汎関数を使うことで簡便かつ高精度に計算結果を求めることができた。その結果、算出された PQD 構造は実際の構造と高い精度(格子定数 0.1 %以内)で一致した。また、1.0 eV ずれることが一般的であったバンドギャップの値を±0.2 eV 程度に再現することに成功した。以上のように第一原理計算手法を用いた簡便で正確なバンドギャップ算出手法およびモデリング手法を確立した。

Fig. 1 (a)合成した CsPbX₃ (X = I, Br, Cl/Br)の UV スペクトル,(b)CsPbI₃ 構造における XRD に実験・計算値の比較, (c)実験・計算バンドギャップ値の比較

【参考文献】

- [1] T. Chiba, *et al.*, *Nature Photonics* **2018**, 12, 681.
- [2] J. Yin, *et al.*, *ACS Energy Letters* **2019**, 4, 789.
- [3] G. Kresse, *et al.*, *Phys Rev B Condens Matter* **1994**, 49, 14251.