

ペロブスカイト太陽電池における構造揺らぎと電荷分離の関係：第一原理シミュレーションと理論解析

¹東大院工, ²JST-CREST
○浦谷浩輝^{1,2}, 山下晃一^{1,2}

Relationship between structural fluctuation and charge separation in perovskite solar cells: first-principles simulations and theoretical analyses

○Hiroki Uratani^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}
¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Japan
²CREST-JST

【Abstract】 Lead halide perovskite-based photovoltaic devices known as perovskite solar cells are attracting much interest because of their high performance, which has been attributed to the efficient carrier (electron—hole) separation in this class of materials. However, the mechanism of the carrier separation is still not understood. In this work, using first-principles molecular dynamics simulations, it is revealed that the carrier separation is attributed to the structural fluctuation of the lead halide frame. Consequently, the mechanism of the structural fluctuation-induced carrier separation is discussed; it is concluded that the structural fluctuation of the lead halide frame induces electrostatic potential fluctuation inside the materials, and the electrostatic potential fluctuation causes the carrier separation.

【序】 鉛ハライドペロブスカイト (APbX₃, A=1価カチオン, X=ハロゲン) を用いたペロブスカイト太陽電池は、最大で 22.1%の光電変換効率[1]を達成するなど高い性能を示している。このような高い性能は、ペロブスカイト中で電荷キャリア（ホールと電子）が分離され、再結合による失活が抑制されていることに起因すると考えられている[2][3][4]。しかし、電荷の分離が起こるメカニズムは十分理解されていない。

本研究では、第一原理 MD 計算により、鉛ハライド骨格 (PbX₃⁻) の構造揺らぎにより電荷分離が促進されることを明らかにした。また、この効果が鉛ハライド骨格の構造変化に連動した静電ポテンシャルの空間的偏りに起因することを示した。

【方法】 本研究では、鉛ヨウ化物ペロブスカイト (APbI₃) を扱った。A カチオンとして MA⁺=CH₃NH₃⁺、FA⁺=CH(NH₂)₂⁺、GA⁺=C(NH₂)₃⁺、Cs⁺をそれぞれ含む、合計 4 種類のペロブスカイト構造モデルに対して、第一原理 MD 計算 (DFT/GGA-PBE、NVE アンサンブル、時間ステップ 0.25 fs) を実施した。電荷分離の程度は、価電子帯上端 (VBM) と伝導体下端 (CBM) の重なり[5]

$$q = \int_{V_{\text{cell}}} |\psi_{\text{VBM}}(\mathbf{r})| |\psi_{\text{CBM}}(\mathbf{r})| d\mathbf{r} \quad (1)$$

により定量化した。ここで、 $\psi_{\text{VBM/CBM}}$ は VBM/CBM に相当する 1 電子波動関数である。第一原理 MD 計算の過程で 0.1 ps 毎に q を計算し、シミュレーション時間全体 (10 または 15 ps) にわたって平均した。

【結果・考察】 Fig. 1 に、鉛ハライド骨格を固定し A カチオンのみを動かす MD 計算により得られた q (黄) と、骨格を含む全原子を動かす MD 計算で得られた q (青) を比較した。Fig. 1 から、鉛ハライド骨格の構造揺らぎにより q が減少する、すなわち

電荷分離が促進されることがわかる。

次に、電荷分離が静電ポテンシャルの偏りに起因していることを示す。静電ポテンシャルとホール/電子との相互作用によるエネルギー（それぞれ E_{ES}^h 、 E_{ES}^e と表す）は次のように計算できる。

$$E_{ES}^{h/e} = \mp \int_{V_{cell}} \psi_{VBM/CBM}^*(\mathbf{r}) V_{ES}(\mathbf{r}) \psi_{VBM/CBM}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで $V_{ES}(\mathbf{r})$ は静電ポテンシャル（イオン芯および電荷密度によるクーロンポテンシャル）である。これらの和 $E_{ES} = E_{ES}^h + E_{ES}^e$ が小さいほど、静電ポテンシャルの偏りによりホール/電子が安定化されていると考えることができる。 q と E_{ES} の時間発展（Fig. 2）は連動しており、静電ポテンシャルの偏りによるキャリアの安定化が電荷分離をもたらしていることがわかる。

最後に、静電ポテンシャルの偏りが鉛ハライド骨格の構造変化によってもたらされることを示す。各 MD スナップショットから鉛ハライド骨格のみを抜き出した系で計算した静電ポテンシャル（ $V_{ES}^{frame}(\mathbf{r})$ と表す）で(2)式の $V_{ES}(\mathbf{r})$ を置き換えることにより、 E_{ES} に対する骨格からの寄与 E_{ES}^{frame} を計算する。 E_{ES} と E_{ES}^{frame} を比較する（Fig. 3）と、 E_{ES} は E_{ES}^{frame} とほぼ一致しており、静電ポテンシャルの偏りが主に鉛ハライド骨格の構造変化に起因していることがわかる。

【結論】 鉛ハライドペロブスカイトにおける電荷分離は、鉛ハライド骨格の構造揺らぎに起因する静電ポテンシャルの偏りにより促進されることが明らかになった[6]。

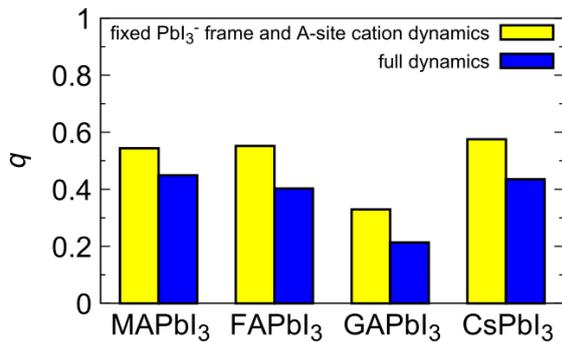


Fig. 1. Calculated q .

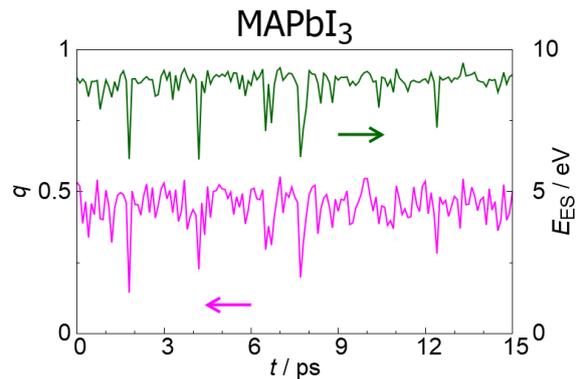


Fig. 2. Comparison between q and E_{ES} for MAPbI₃.

【参考文献】

- [1] http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg
- [2] C. Wehrenfennig et al. *Adv. Mater.* **26**, 1584—1589 (2014).
- [3] Q. Dong et al. *Science* **347**, 967—970 (2015).
- [4] H. Oga et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13818—13825 (2014).
- [5] J. Ma and L.-W. Wang, *Nano Lett.* **15**, 248—253 (2015).
- [6] H. Uratani and K. Yamashita, submitted.

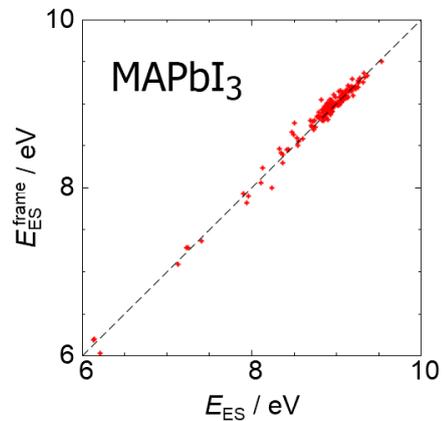


Fig. 3. Comparison between E_{ES} and E_{ES}^{frame} for MAPbI₃.