

## 京コンピュータを利用した非鉛化ペロブスカイト太陽電池の探索

<sup>1</sup>理研AICS

○中嶋隆人, 澤田啓介

**Discovery of Pb-Free Perovskite Solar Cells via High-Throughput Simulation on K Computer**○Takahito Nakajima, Keisuke Sawada  
*RIKEN AICS, Japan***【Abstract】**

In this study, we performed a systematic high-throughput simulation with density functional theory for 11,025 compositions of hybrid organic–inorganic halide compounds in  $ABX_3$  and  $A_2BB'X_6$  forms, where A is an organic or inorganic component, B/B' is a metal atom, and X is a halogen atom. The computational results were compiled as a materials database. We performed massive computational simulation by using the K computer, which is a massively parallel many-core supercomputer in Japan. By applying the screening procedure to all the compounds in the materials database, we discovered novel candidates for environmentally friendly lead-free perovskite solar cells and propose 74 low-toxic halide single and double perovskites, most of which are newly proposed in this study. The proposed low-toxic halide double perovskites are classified under six families: group-14–group-14, group-13–group-15, group-11–group-11, group-9–group-13, group-11–group-13, and group-11–group-15 double perovskites.

**【序】**

ハイブリッド型有機–無機ハライドペロブスカイトは有望な次世代太陽電池材料のひとつである。その変換効率は2009年の3.8%から急激にあがり、現在では22%を超える。ハイブリッド型ハライドペロブスカイトの太陽電池としての顕著なパフォーマンスは、紫外可視領域での大きな吸収係数、高いキャリア移動、長い電子–正孔拡散長、直接バンドギャップ遷移のような優れた光学特性と電気特性に由来する。太陽電池材料として代表的なハイブリッド型ハライドペロブスカイトはメチルアンモニウム鉛ヨウ素 ( $MAPbI_3$ ,  $MA = CH_3NH_3$ ) やホルムアミジン鉛ヨウ素 ( $FAPbI_3$ ,  $FA = HC(NH_2)_2$ ) のような鉛化ハロゲン化合物である。これらの鉛化ペロブスカイトは低コストで容易に合成可能である。しかしながら、化学的不安定性や毒性の問題があり、鉛を用いない非毒性元素からなるペロブスカイト材料の探索が望まれている。シミュレーションは実験と比べて、ある化合物中の元素の置換を容易に実現することが可能である。既に知られている化合物中の元素を別の元素に置き換えて、新しい機能を持った材料を実験に先立って理論設計することができる。本研究では、京コンピュータによる元素戦略的な材料スクリーニングに基づいたマテリアルズ・インフォマティクス手法により、非鉛化ペロブスカイト太陽電池の新規材料探索を実現した。とりわけ、本研究の特徴は、京コンピュータを用いたハイスループットコンピューティングにより、従来よりも多数の候補化合物に対しスクリーニングを実施した点にある。

## 【方法】

ABX<sub>3</sub> と A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> 型の化合物を考慮した。ここで、A = MA, FA, Cs; B/B' = Be, B, C, N, Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi; X = Cl, Br, I である。全組み合わせ数は 11,025 である。平面波に基づいた密度汎関数法 (DFT) に基づいた周期系計算により、下記のスクリーニング手続きにしたがって、非鉛化ペロブスカイト太陽電池の新規材料探索を実施した。計算には VASP プログラムを用いた。

1. PBE 汎関数を用い、構造最適化。ペロブスカイト構造を保持する化合物を採用。
2. PBE レベルで金属の系とバンドギャップが 3.5 eV 以上の化合物を除外。
3. スピン・軌道相互作用を考慮した HSE12 (SO-HSE12) 汎関数を使い、バンドギャップ計算。0.8 eV 以上かつ 2.2 eV 以下の直接遷移ギャップを持つ半導体を採用。間接遷移ギャップを持つ半導体のうち、一番低い直接遷移ギャップとの差が小さい半導体も採用。
4. 電子と正孔のキャリア伝導度が大きい半導体を採用。
5. 毒性元素 (Pb, Hg, Cd, As, Tl) を含む化合物を除外。

## 【結果・考察】

上記のスクリーニングにより、11,025 個の化合物から 74 個の低毒性非鉛化候補化合物が残った。A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> 型に関しては、本研究により初めて提案された化合物である。B サイトに関して周期表の族の組合せで分類すると、下記の 6 タイプを提案することができる。詳細に関しては当日発表する。

- (a) 14 族系化合物半導体: MA<sub>2</sub>GeSnI<sub>6</sub> (1.56 eV) など
- (b) 13 族-15 族系化合物半導体: FA<sub>2</sub>InBiCl<sub>6</sub> (1.37 eV) など
- (c) 11 族系化合物半導体: FA<sub>2</sub>CuAuBr<sub>6</sub> (1.59 eV) など
- (d) 9 族-13 族系化合物半導体: FA<sub>2</sub>RhInI<sub>6</sub> (1.63 eV) など
- (e) 11 族-13 族系化合物半導体: MA<sub>2</sub>CuInI<sub>6</sub> (1.29 eV) など
- (f) 11 族-15 族系化合物半導体: MA<sub>2</sub>CuBiI<sub>6</sub> (2.11 eV, 間接遷移) など

