

密度汎関数強束縛法に基づく  
ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア特性の研究

<sup>1</sup>早大院先進理工, <sup>2</sup>早大理工総研, <sup>3</sup>京大ESICB

○浦谷 浩輝<sup>1</sup>, 周 建斌<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3</sup>

**A density-functional tight-binding study of  
charge carrier properties in perovskite photovoltaics**

○Hiroki Uratani<sup>1</sup>, Chien-Pin Chou<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.

<sup>2</sup> Waseda Research Institute for Science and Engineering

<sup>3</sup> ESICB, Kyoto Univ.

**【Abstract】** Lead halide perovskites (LHPs) are attracting interest for photovoltaic applications because of their high performance. While the high photovoltaic performance stems from characteristic properties of charge carriers in LHPs, e.g. extremely long diffusion length, underlying mechanism of such properties is still debated. One of the most controversial issues is role of organic cations in LHPs; the organic cations might reorient under the existence of charge carriers to stabilize them, like solvation process of ions in solutions. Since spatial scale of this phenomenon is expected to be beyond reach of conventional first-principles technique such as Kohn–Sham density-functional theory, we employ divide-and-conquer type density-functional tight-binding (DC-DFTB) method, which is a linear-scaling semiempirical quantum chemical calculation technique capable of fully quantum simulations for systems consisting of thousands of atoms. Taking advantage of this method, we evaluated effect of organic cation orientation on spatial distribution and energetics of a negative charge carrier.

**【緒言】**

ペロブスカイト太陽電池は鉛ハライドペロブスカイト (LHP) を光吸収に用いる太陽電池である。最もよく用いられる LHP として、有機カチオン ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $\text{MA}^+$ ) を含む  $\text{MAPbI}_3$  がある。LHP における電荷キャリアは、高いエネルギーを保持したまま長距離を移動できる他、再結合による失活が起こりにくく、これらの特性がペロブスカイト太陽電池の高い光電変換効率をもたらしている。しかし、そのような特性が現れるメカニズムについては未だ議論がある。

有力な仮説として、LHP に含まれる有機カチオンの役割に着目したものがある。LHP に含まれる有機カチオンは、結晶中の空隙に閉じ込められていながら容易に回転することができる。有機カチオンの配向変化により、溶液中におけるイオンの溶媒和と似たメカニズムで電荷キャリアが安定化されている可能性が指摘されており [1]、それを示唆する実験結果も得られている [2]。

ペロブスカイト太陽電池の高い性能の要因を解明し、今後の改良指針を得るためには、「溶媒和」を受けた電荷キャリアの構造やエネルギー的安定性をはじめとする諸性質の理解が求められる。これらには実験的に得ることが困難な情報も含まれるため、理論計算に相補的な役割が期待される。しかし、この現象は数 nm 程度の空間的スケールを持つと予想されることから、Kohn–Sham DFT をはじめとする伝統的な第一原理計算手法は計算コスト面から適用不可能である。

そこで本研究では、線形スケーリングな半経験的量子化学計算手法である分割統治型密度汎関数強束縛 (DC-DFTB) 法を用いることで当該現象のシミュレーションを試みた。結果として、 $\text{MA}^+$ の配向により負電荷キャリアが局在する様子が観察でき、それによるエネルギー変化を評価できた。

### 【計算方法】

$\text{MAPbI}_3$ の立方晶単位セルを各辺方向14倍に拡大したスーパーセル(32,928原子)を作成し、含まれる $\text{MA}^+$ の配向を変化させることで以下2種類のモデル構造を得た。

**モデル1:** 電荷キャリアの「溶媒和」がない状態のモデル:  $\text{MA}^+$ をランダムに配向させることにより作成。

**モデル2:** 電荷キャリアの「溶媒和」がある状態のモデル: 電荷キャリアをセル中心に存在する点電荷、各 $\text{MA}^+$ を点電気双極子とそれぞれみなし、電荷—双極子相互作用エネルギーに基づく Boltzmann 分布に従うよう確率的に $\text{MA}^+$ を配向させて作成。

これらのモデル構造を用い、系に負電荷キャリアが存在する状況を再現するため全電荷を-1としてDC-DFTB計算を実行した。計算は当研究室で開発されたDC-DFTB-Kプログラム[3]を用いて行った。

### 【結果と考察】

モデル1,2について、計算で得られたスピン密度(負電荷キャリアの空間的分布を表す)を図1,2にそれぞれ示した。これらの図から、 $\text{MA}^+$ をランダムに配向させた場合(モデル1)は負電荷キャリアがセル全体に非局在化するが、「溶媒和」を模した配向とした場合(モデル2)はセル中心に局在する結果が得られた。しかし、系の全エネルギーと $\text{MA}^+$ の配置エントロピーから室温における自由エネルギー差を計算したところ、モデル2はモデル1に比べて2.85 eV不安定となった。このことから、電荷キャリアの「溶媒和」は有機カチオンの配向変化の効果だけでは自発的に起こらないことが示唆された。

本計算では有機カチオンの配向のみを変化させているが、電荷キャリアの局在化には無機骨格の構造変化が大きく寄与することがこれまでに報告されている[4,5]。今後、DC-DFTBに基づく分子動力学シミュレーションにより、無機骨格の構造変化と有機カチオンの配向変化の両方を含むダイナミクスの追跡を試みる予定である。

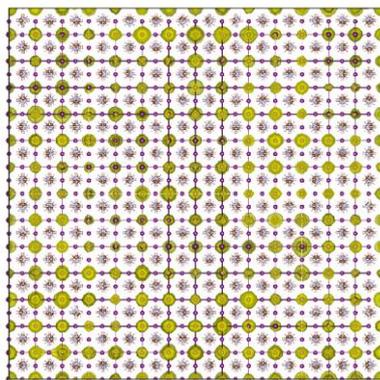


Fig. 1. Electron spin density distribution with random  $\text{MA}^+$  orientation.

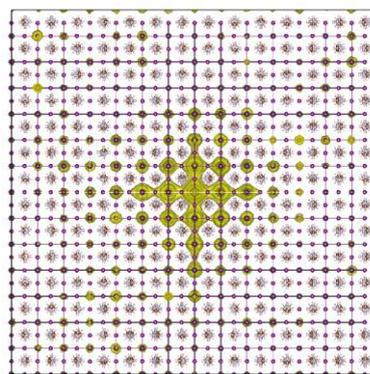


Fig. 2. Electron spin density distribution with “solvation-like”  $\text{MA}^+$  orientation.

### 【参考文献】

- [1] X.-Y. Zhu and V. Podzorov *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4758 (2015).
- [2] H. Zhu, K. Miyata, *et al.* *Science* **353**, 1409 (2016).
- [3] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai *J. Comp. Chem.* **37**, 1983 (2016).
- [4] K. Miyata *et al.* *Sci. Adv.* **3**, e1701217 (2017).
- [5] H. Uratani and K. Yamashita *J. Phys. Chem. C* **121**, 26648 (2017).