

有機無機ペロブスカイトのバンドギャップ制御に関する理論的研究

¹東大先端研, ²東大院総合文化
○城野亮太¹, 瀬川浩司^{2,1}

**Theoretical Study of the cation effects on the Band-gap
of Lead Triiodide Perovskite Materials**

○Ryota Jono¹, Hiroshi Segawa^{2,1}

¹ *Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Japan*

² *Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan*

【Abstract】

Lead triiodide perovskite APbI_3 such as MAPbI_3 and FAPbI_3 is one of the fundamental materials showing panchromatic coloration, ambipolar transport and good carrier mobility. Its derivatives by A-site substitution have been investigated and developed for controlling bandgap. One of the most important role of A-site cation is deforming the PbI_3 framework. On the other hand, the electronic structure of A-site cation has not been focused so far, although some inconsistent between the experimental results and our knowledge has been reported. For example, the experimentally observed bandgap of the $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ shows that the lattice parameter decreases with Cs ratio but the bandgap increases. It is explained as the bandgap of CsPbI_3 is larger than that of MAPbI_3 but theoretical understandings from electronic structure of A-site cation have not been provided. To open the potential of applications using perovskite, further controlling of the band gap is needed. In this work, we elucidate the cation effects on the bandgap of cubic lead triiodide perovskite by using Cs^+ , MA^+ and FA^+ .

【序】

有機無機混合材料である ABX_3 ペロブスカイト型太陽電池は、現在研究室レベルでの光電変換効率は 20% を超え、実用化へ向けた研究が精力的に行われている。[1] 特に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のような B サイトに鉛、X サイトにヨウ素を配置したペロブスカイトは黒色で電荷分離効率や電荷移動度が高いため注目されており、A サイトカチオン置換によって光物性の最適化が検討されている。例えば、 MAPbI_3 と CsPbI_3 を混合した $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ は Cs 量が増大するに連れ格子は小さくなりバンドギャップは大きくなることが知られている。これは CsPbI_3 のバンドギャップは MAPbI_3 のバンドギャップよりも大きいためと説明されているが、なぜ CsPbI_3 のバンドギャップは MAPbI_3 のバンドギャップより大きくなるのか理論的な説明は無い。

本研究では lead triiodide ペロブスカイトを用いて CsPbI_3 , MAPbI_3 , FAPbI_3 のバンドギャップがどのように決定されているのかを理論・計算科学的見地から明らかにしたので報告する。

【方法 (理論)】

全ての APbI_3 の DFT 計算は Quantum Espresso を用いて行った. 構造最適化は PBEsol 汎関数, 得られた最適構造での一点計算には HSE06 汎関数を用いた. Pb については $(5d)^{10} (6s)^2 (6p)^2$, I については $(5s)^2 (5p)^5$ の価電子について考慮し, ノルム保存型擬ポテンシャルを用いてカットオフエネルギー 60 Ry のもとで展開した平面波基底を用いて計算した. PbI_3^- 骨格は Cubic 構造を仮定し, 分率座標で Pb は $(0, 0, 0)$, I は $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$ に配置した.

【結果・考察】

Fig. 1 は CsPbI_3 , MAPbI_3 , FAPbI_3 について格子定数を変化させたときの valence band maximum (VBM) および conduction band minimum (CBM) をプロットしたものである. VBM を構成する軌道は $\text{Pb}(6s)$ と $\text{I}(5p)$ の反結合性軌道であるため, 格子定数を大きくすることによって軌道エネルギーが安定化する. このことはこれまでに報告されている実験結果[2]と一致する. さらに VBM は A サイトカチオンの種類には依存せずほぼ同じ値を示した. 一方で CBM は $\text{Pb}(6p)$ の非結合性軌道からなるため格子定数に依存しなかったが, A サイトカチオンによって異なる値を取ることがわかった.

Fig. 2 は Cs をプローブとして PbI_3^- 骨格内で動かしたときの CBM と VBM の値をプロットしたものである. 横軸には Pb と Cs の間の距離 $r(\text{Pb-Cs})$ をとった. VBM は $r(\text{Pb-Cs})$ には依存せずほぼ同じ値をとったのに対し, CBM は $r(\text{Pb-Cs})$ が短くなるにつれて安定化した. 従ってカチオンの位置が変わることによって, CBM を構成する $\text{Pb}(6p)$ 軌道のエネルギーを安定化させていることがわかった. 構造最適化された CsPbI_3 の CBM は $6px$, $6py$, $6pz$ に由来して三重に縮退しているが, PbI_3^- 骨格内での A サイトカチオンがこれらの軌道に対して非対称に相互作用するため縮退が解け, 縮退時よりも安定な軌道が現れることがわかった. 安定化量や MAPbI_3 , FAPbI_3 の場合についての結果は当日報告する.

【参考文献】

- [1] Nakazaki, J. and Segawa, H. *J. Photochem. Photobiol. C* **35**, pp.74–107 (2018)
- [2] Foley, B.J. et al, *Appl.Phys.Lett.* **106**, 243904 (2015)

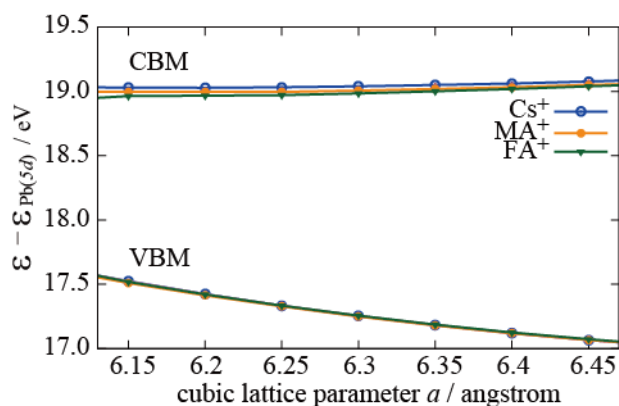


Fig 1: CBM & VBM of APbI_3 ($A=\text{Cs}^+$, MA^+ , FA^+) with respect to cubic lattice parameter.

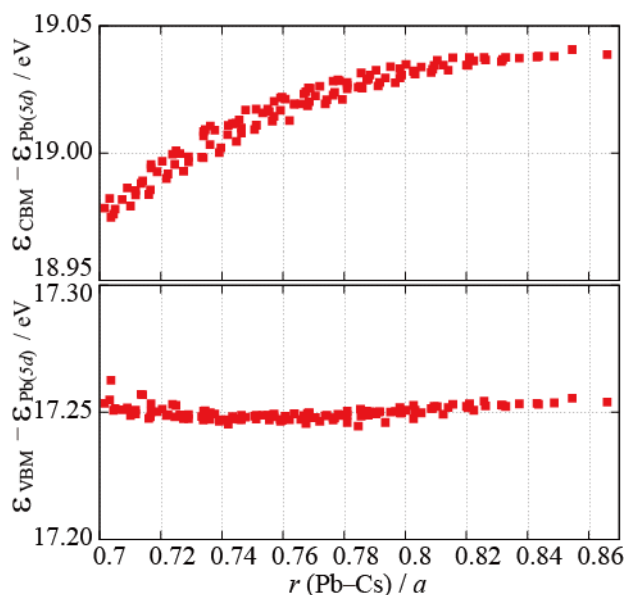


Fig 2: CBM & VBM of CsPbI_3 whose Cs position are systematically placed in the space of PbI_3^- framework