

有機-無機ハイブリッド材料開発のデジタルイゼーション

Materials Digitalization for Organic-Inorganic Hybrid Materials

横山 智康
Tomoyasu Yokoyama

大内 暁
Satoru Ohuchi

松井 太佑
Taisuke Matsui

金子 幸広
Yukihiro Kaneko

要 旨

近年、有機材料と無機材料を融合した「有機-無機ハイブリッド材料」が、これまでにない高機能な物性を発現するとして注目を集めている。しかし、有機分子と無機元素の膨大な組み合わせが存在し、従来の材料開発では最適材料を見いだすのが困難であった。この課題に対し、筆者らはデジタルイゼーションによる有機-無機ハイブリッド材料開発の効率化に取り組み、次世代太陽電池材料として注目される $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ において、「物性予測」と「構造予測」の2つの技術を新たに構築した。「物性予測」では、有機分子を確率分布として扱うことで、これまで困難であったハイブリッド材料の有限温度におけるさまざまな物性の予測に成功した。「構造予測」では、有機分子と無機元素を分けて扱うことで、ハイブリッド材料の「組成」から「構造」を初めて実験データを必要としない予測に成功した。

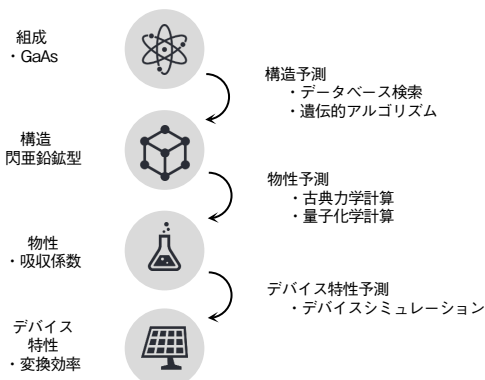
Abstract

Organic-inorganic hybrid materials (OIHMs) have been attracting attention as they exhibit unprecedented high-performance material properties. However, there are a huge number of combinations of organic molecules and inorganic elements, and it has been difficult to find the optimum material by conventional methods. In this work, we investigated new prediction methods of structures and material properties for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Without any experimental data, these methods can predict structures from the composition and material properties at finite temperature for OIHM.

1. はじめに

車やスマートフォンなどのさまざまな分野における技術進歩の鍵は、バッテリーやセンサなど各種のデバイスが握っている。デバイス特性を飛躍的に向上させるため、それらデバイスを構成する材料が着目され、最終製品の差別化のために材料開発が非常に活発に行われている。これまでの材料開発は、研究者の培ってきた経験と勘によって進められてきた。革新的な材料については、「偶然」によって発見されたものも珍しくはなく、材料開発には属人的かつ偶発的な要素が多分に含まれている。したがって、時にデバイス特性に影響の少ない開発を行ったり、手当たり次第に開発を行ったりと、従来の材料開発は製品化までに多くの時間が必要であった。

一方、近年計算機の進化に伴い、計算科学による材料開発の「デジタルイゼーション」が急速に発展しており、こうした課題を解決できることが期待されている。計算科学を用いた材料・デバイス開発の流れを第1図に示す。ここで太陽電池材料であるGaAsを例にデバイス特性の発現までのメカニズムを説明する。まず、周期表からガリウムとヒ素の元素を選択し、1:1の比率で構成すること、つまり「組成」を決める。組成が決まると実現可能な「構造」が決まる。GaAsの場合は、閃(せん)亜鉛型構造が安定になることが知られている。組成と構造が決まると、それにより発現する「物性」が決まり、さまざまな材料の物性が組み合わせたり「デバイス特性」が発現する。閃亜鉛型GaAs



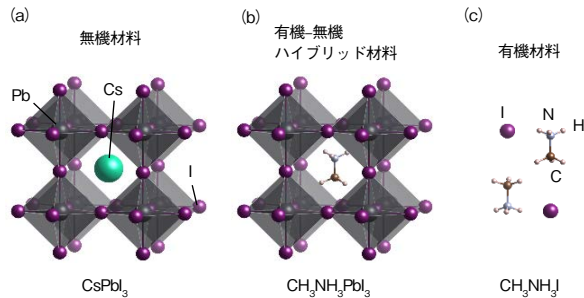
第1図 計算科学を用いた材料・デバイス開発のフローマップ

Fig. 1 Flow graph of the development of materials and devices by modeling and simulations

の場合、物性（バンドギャップ）がデバイス特性（光電変換効率）に適するため、太陽電池材料として実用化されている。このように「組成」「構造」「物性」「デバイス特性」が密接に結びついており、各要素を段階的に予測することで材料開発のデジタルイゼーションが可能となる[1][2]。このように「組成」から出発し、「構造」「物性」を介して、「デバイス特性」まで一連で予測することで、デバイス特性に影響する本質的な材料課題を明確にし、後戻りのない効率的な材料開発を推進することが可能である。

また、有機材料と無機材料を融合した「有機-無機ハイブリッド材料（以下ハイブリッド材料と記す）」が、これまで

にない高機能的な物性を発現するとして近年注目されている。ハイブリッド材料の一例として、第2図には次世代太陽電池としての応用が期待される $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ （以下MAPbI₃と記す）の構造を示す。



第2図 (a) 無機材料であるCsPbI₃の構造, (b) 有機-無機ハイブリッド材料であるMAPbI₃の構造, (c) 有機材料であるMAIの構造

Fig. 2 Crystal structures of (a) CsPbI₃, (b) MAPbI₃, and (c) MAI

MAPbI₃は、無機材料のペロブスカイト型CsPbI₃の無機元素のCsイオンをMAカチオンで置換した構造をとる。よって、MAPbI₃は無機材料が持つ光電変換に適した高い電子物性や光学物性と、有機材料が持つ低温合成の特徴を両立し、従来と比較し圧倒的に低コストの太陽電池が期待できる。このように、ハイブリッド材料は有機材料および無機材料単体では実現できない特徴を有し、太陽電池や熱電デバイスなどのさまざまな応用先が期待されている。しかし、有機分子と無機元素の膨大な組み合わせが存在し、従来の材料開発では最適材料を見いだすのが困難であった。さらに、ハイブリッド材料の開発におけるデジタルライゼーションには、有機材料と無機材料の両方の計算科学技術が必要であり、一般的にこれらの材料と比べるとデジタルライゼーションに遅れをとっているのが現状である。

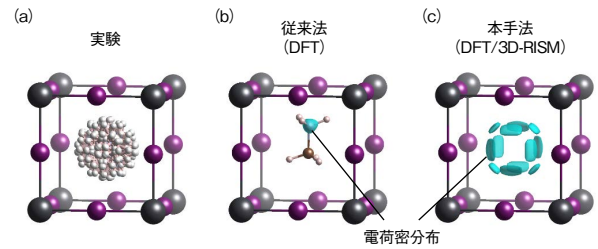
上記を踏まえ、筆者らはハイブリッド材料開発のデジタルライゼーションを目指し、これまで計算科学によるさまざまな技術を構築してきた。本稿では、次世代太陽電池材料として注目されるハイブリッド材料のMAPbI₃を例とし、「物性予測」および「構造予測」に関する新しい技術を紹介する。

2. 物性予測

2.1 従来技術の課題

ハイブリッド材料の物性予測の課題は、実際に観測される有限温度での物性予測が困難である点にある。第3図(a)には、中性子回折により得られた有限温度における立方晶MAPbI₃の有機分子の分布を示す[4]。有限温度において有機分子はPbI₆八面体からなる無機骨格の中で回転している。

一方、従来の計算手法である密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算による計算モデルおよび計算から得られた電荷密度分布を第3図(b)に示す。第一原理計算では絶対零度を仮定しているため、有機分子はある一方方向に固定して計算される。そのため、電荷密度分布も偏ってしまい、予測される物性に影響を与えるため、実験の物性を再現することが困難であった。



第3図 MAPbI₃中の (a) 実際のMAカチオンの分布, (b) 従来法の計算モデル, (c) 本手法の計算モデル

Fig. 3 (a) experimental distribution of MA cations in MAPbI₃, The simulation model for (b) DFT and (c) DFT/3D-RISM approach

2.2 本研究のアプローチ

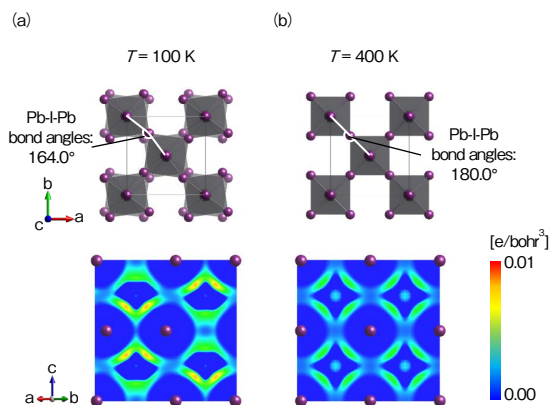
本研究ではハイブリッド材料中の有機分子を確率分布として扱うことで、有機分子の熱運動を考慮した物性予測ができないかと考えた。そこで、近年固液界面の物性予測のために開発されたDFTとthree-dimensional Reference Interaction Site Model(3D-RISM)を組み合わせたDFT/3D-RISMに注目し、ハイブリッド材料に初めて適用した[1]。DFT/3D-RISMとは、液体部分は古典力場に基づく確率分布(3D-RISM)として扱い、固体部分はDFTレベルで扱うことで、固液界面の物性を高精度に予測できる手法である[5]。同様に、MAPbI₃のMAカチオンを確率分布として扱い、PbI₆フレームワークをDFTレベルで扱うことで、上記の課題が解決できるか検討を行った。DFT/3D-RISMの計算は、立方晶MAPbI₃を計算対象とし、Quantum ESPRESSOコードにより行った[6]。その他の詳細な計算条件は参考文献[1]に示す。

2.3 結果

第3図(c)にDFT/3D-RISMにより得られた立方晶MAPbI₃のMAカチオンの電荷密度分布を示す。なおRISM計算の温度は330 Kとした。従来手法であるDFTでは固定されたMAカチオンのアミン基に電荷が偏在している(第3図(b))のに対し、DFT/3D-RISMでは3次元に等方的に電荷が分布しており(第3図(c))、有機分子の回転運動を考慮した分布になっている。予測されたMAカチオンの分布は、MAカ

チオンのアミン基がPbI₃フレームワークのヨウ素の方向に分布しており、これは中性子回折で実験的に得られた結果とよく一致する[4]。このように、DFT/3D-RISMを用いることで、有機分子の熱運動を考慮した電子状態計算が可能である。

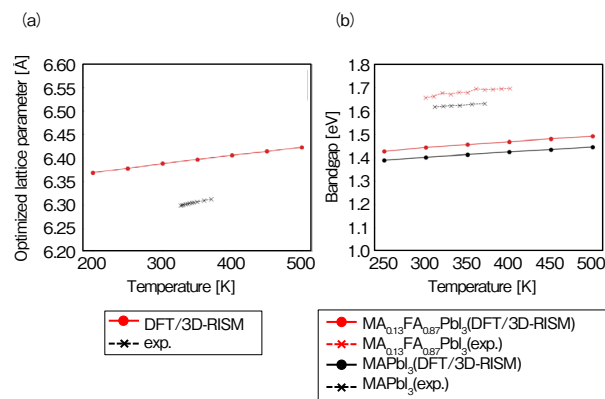
次に、DFT/3D-RISMにより、温度の影響による構造の変化を評価した。第4図には100 Kと400 KにおけるMAPbI₃の最適化後の構造およびMAカチオンの電荷密度分布を示す。100 KにおいてPbI₆八面体がチルトした正方晶構造となるが、400 Kにおいてチルトは観測されず、立方晶構造となる。また、100 KでのMAカチオンの電荷密度分布がc軸方向に偏在しているが、400 Kでは3次的に等方的に分布している。よって、温度低下に伴うMAカチオンの熱運動の低下を再現できていることが示唆される。MAPbI₃は330 Kにおいて立方晶から正方晶に相転移することが実験的にも報告されている[7]。100 K、400 Kにおける最適化構造のPb-I-Pb結合角度はそれぞれ164.0°および180.0°であり、これは実験での正方晶(163.5°)および立方晶(180.0°)の結合角度とよく一致する。したがってDFT/3D-RISMでは有機分子の熱運動を考慮した構造を再現することが可能である。



第4図 本手法による (a) 100 Kおよび (b) 400 KにおけるMAPbI₃の最適化構造およびMAカチオンの電荷密度分布
Fig. 4 Optimized structures and charge distribution of MA cations for MAPbI₃ at (a) 100 K and (b) 400 K obtained by DFT/3D-RISM

第5図 (a) にDFT/3D-RISMによる立方晶MAPbI₃の格子定数の温度依存性を示す。温度上昇に伴い格子定数が増加しており、実験の傾向を再現できている[8]。またDFT/3D-RISMにより得られた線熱膨張係数は $2.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、実験の報告値 $4.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と一致する[8]。複数の有機カチオンを混合した化合物の物性予測も可能である。第5図 (b) にはMAPbI₃およびMA_{0.13}FA_{0.87}PbI₃のバンドギャップの温度依存性を示す。ここでFAはホルムアミジニウムカチオンを意味する。バンドギャップはMAPbI₃より

MA_{0.13}FA_{0.87}PbI₃のほうが大きく、温度上昇に伴いいずれも増加する傾向を示す。これも実験の傾向とよく一致する[8][9]。なお、絶対値が異なっているのは第一原理計算に用いた汎関数であるPBEsolの影響であり、より高精度な汎関数を用いることで改善が可能であるが、計算コストの観点から本稿ではPBEsolの汎関数により評価した。



第5図 (a) MAPbI₃の格子定数の温度依存性. (b) MAPbI₃およびMA_{0.13}FA_{0.87}PbI₃のバンドギャップの温度依存性
Fig. 5 Temperature dependence of (a) the lattice constants and (b) the bandgap of MAPbI₃ and MA_{0.13}FA_{0.87}PbI₃

以上のように、DFT/3D-RISMを用いることにより、これまで困難であったハイブリッド材料の有限温度におけるさまざまな物性を予測できた。本手法を用いることで、有機分子と無機元素の膨大な組み合わせのなかからデバイスに最適な材料をスクリーニングすることが初めて可能となる。

3. 構造予測

3.1 従来技術の課題

ある「組成」から「構造」を決める場合、通常は実験データベースから経験的に決定する。しかし、実験的に報告がない未知の組成について「物性」「デバイス特性」を評価したい場合、「組成」から「構造」を「非経験的」に決定する必要がある。無機材料では、原子を組成比に従い「ランダム」に配置して複数の構造を生成し、遺伝的アルゴリズムと第一原理計算を用いて最安定な構造を絞り込む手法[10]があり、近年さまざまな材料系に適用されている。なお、遺伝的アルゴリズムとは生物の進化の仕組みを模倣して最適解を探索する手法である。

一方、ハイブリッド材料をこの手法により予測すると、有機分子中の原子もランダムに配置するため、分子構造が崩壊してしまい、予測することが困難であった。特にハイブリッド材料では、有機分子と無機元素の膨大な組み合わせが存在し、有機材料および無機材料と比較しはるかに広

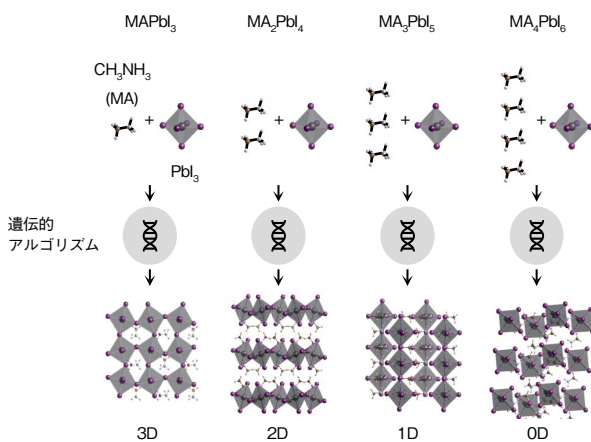
大な未知探索空間が広がるため、ハイブリッド材料の「構造予測」技術の構築が必要である。

3.2 本研究のアプローチ

本研究ではハイブリッド材料中の有機分子と無機元素をひとつの“クラスター”として扱い、そのクラスターをランダムに配置することで、分子構造を維持する制約条件下で構造を予測できないかと考えた[2]。MAPbI₃の場合、MAクラスターとPbI₃クラスターに分け、それぞれ1:1の組成比で複数の構造を生成し、第一原理計算と遺伝的アルゴリズムを用いて全エネルギーが最小となる構造を得た。第一原理計算と遺伝的アルゴリズムには、それぞれVASPコード[11]とUSPEXコード[10]を用いた。その他の詳細な計算条件は参考文献[2]に示す。

3.3 結果

本手法を用いることで、実際の合成のように原料の組成比を変化させ、合成可能な構造を非経験的に予測することができる。第6図に本手法を用いてMA比を変化させた際に得られたMAPbI₃、MA₂PbI₄、MA₃PbI₅、およびMA₄PbI₆の予測構造を示す。まず、MAPbI₃の予測構造はPbI₆八面体が点共有で3次元的に連結した3次元ペロブスカイト型構造であり、実験にて報告される結晶構造と一致する[7]。特に、八面体間のチルトも再現できている。また、MAPbI₃からMAカチオンの比率を増加させていくと、PbI₆八面体同士の結合が少なくなり、低次元のペロブスカイト型構造が安定になることが示唆される。実際に、MA₂PbI₄のような2次元ペロブスカイト型構造は(C₄H₉NH₃)₂PbI₄、MA₃PbI₅のような1次元ペロブスカイト型構造は[NH₂C(I)=NH₂]₃PbI₅、MA₄PbI₆のような0次元ペロブスカイト型構造はMA₄PbI₆・2H₂Oにて

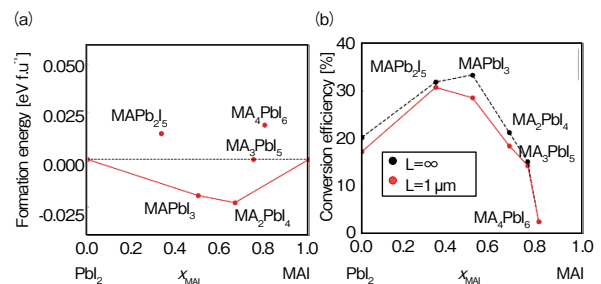


第6図 本手法により予測されたMAPbI₃、MA₂PbI₄、MA₃PbI₅、MA₄PbI₆の結晶構造

Fig. 6 Predicted structures for MAPbI₃, MA₂PbI₄, MA₃PbI₅, and MA₄PbI₆

実験的に合成可能であることが報告されている[12]-[14]。このように実験での合成と同様、原料の比率を変えた際に得られる構造を予測することができる。

「組成」から「構造」が決まると、第一原理計算により合成可能性やバンドギャップや光吸収係数などの「物性」が求まり、それらから理論変換効率といった「デバイス特性」を評価することができる。第7図 (a) には本手法により予測された構造から計算されたMAI-PbI₂擬二元系状態図を示す。赤線は形成エネルギーの凸包でありこの線上の物質が熱力学的安定相となる。この結果よりMAPbI₃とMA₂PbI₄が熱力学的に安定であることが示唆される。前述のとおりMAPbI₃は多くの合成報告があり[7]、またMA₂PbI₄においても最近合成の報告がなされ[15]、本結果は実験事実とよく一致する。第7図 (b) にはMAI-PbI₂擬二元系における太陽電池の理論変換効率を示す。第一原理計算より各予測構造のバンドギャップと光吸収係数を予測し、Shockley-Queisserの式から光吸収層の膜厚Lに対する理論変換効率を得た[16]。太陽電池はバンドギャップが1.34 eVで最大の変換効率を得られるが、その値に近いMAPbI₃において最も高い理論変換効率を示した。MAPbI₃と同様に合成可能であると示唆されたMA₂PbI₄は、MAPbI₃と比較すると低い値にとどまるのに対し、合成が難しいと示唆されたMAPb₂I₅はMAPbI₃と比較し、特に1 μmの薄膜において高い効率が期待できることが明らかとなった。



第7図 本手法により得られたMAI-PbI₂擬二元系上における (a) 形成エネルギーおよび (b) 太陽電池の理論変換効率

Fig. 7 (a) MAI-PbI₂ pseudo binary formation energy and (b) conversion efficiency for solar cells obtained from the predicted structure of each phase

以上のように、本手法を用いることでハイブリッド材料の構造を初めて正確に予測することに成功した。先の例のように、予測構造から「物性」や「デバイス特性」を評価することで、実験的にまだ報告がない領域に対し進むべき新たな指針を示すことができ、後戻りなく効率的な材料開発を実現できる。

4. まとめ

本稿では、有機-無機ハイブリッド材料開発のデジタルライゼーションを目指し、次世代の太陽電池材料として注目されるMAPbI₃を用いて、「物性予測」および「構造予測」に関する新しい技術構築を行った。「物性予測」では、DFT/3D-RISMを用いることにより、これまで困難であったハイブリッド材料の有限温度におけるさまざまな物性を予測できた。「構造予測」では、有機分子と無機元素を分けて構造生成することにより、ハイブリッド材料の「組成」から「構造」を初めて非経験的に予測できた。これらの技術により、ハイブリッド材料の有機分子と無機元素の膨大な組み合わせのなかから、実験データなしに「組成」のみから「構造」、「物性」、「デバイス特性」を予測することができ、デバイスに最適な材料をスクリーニングできる。

本稿のように、計算科学により材料開発におけるデジタルライゼーションを加速することで、実験的にまだ報告がない領域に対して、本質的に進むべき方向性を示すことができ、後戻りなく効率的な材料開発を実現できる。ただし、計算科学は万能ではなく、まだ進化の途上にあることを忘れてはいけない。適用可能な領域、そうでない領域を見極め、実験による検証を繰り返すことで適用可能な領域を少しずつ広げていく努力を今後も続けていきたい。

本研究は、東京工業大学の笹川崇男准教授との共同研究内で実施したものであり、感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T. Yokoyama et al., "Low-Cost Computing of the Thermophysical Properties of Organic-Inorganic Halide Perovskites by Density Functional Theory Combined with the Three-Dimensional Reference Interaction Site Method," *J. Phys. Chem. C*, vol. 45, p. 31, Apr. 2021.
- [2] T. Yokoyama et al., "An Efficient ab Initio Scheme for Discovering Organic-Inorganic Hybrid Materials by Using Genetic Algorithms," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, pp. 2023–2028, Feb. 2021.
- [3] M. Saliba et al., "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance," *Science*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, 2016.
- [4] Y. Ren et al., "Orientation of organic cations in hybrid inorganic-organic perovskite CH₃NH₃PbI₃ from subatomic resolution single crystal neutron diffraction structural studies," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 5, pp. 2945–2951, 2016.
- [5] S. Nishihara et al., "Hybrid solvation models for bulk, interface, and membrane: Reference interaction site methods coupled with density functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 11, 2017.
- [6] P. Giannozzi et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 395502, Sept. 2009.
- [7] C. C. Stoumpos et al., "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, 2013.
- [8] T. J. Jacobsson et al., "Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 22, pp. 10678–10685, 2015.
- [9] H. W. Chen et al., "Characterizing temperature-dependent optical properties of (MA_{0.13}FA_{0.87}) PbI₃ single crystals using spectroscopic ellipsometry," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [10] C. W. Glass et al., "USPEX-Evolutionary crystal structure prediction," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 11–12, pp. 713–720, 2006.
- [11] G. Kresse et al., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [12] D. B. Mitzi, "Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of (C₄H₉NH₃)₂MI₄ (M = Ge, Sn, Pb)," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 791–800, 1996.
- [13] S. Wang et al., "Synthesis and Characterization of [NH₂C(I)=NH₂]₂MI₅ (M = Sn, Pb): Stereochemical Activity in Divalent Tin and Lead Halides Containing Single (110) Perovskite Sheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 19, pp. 5297–5302, 1995.
- [14] B. R. Vincent et al., "Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI₆⁴⁻ ions in (CH₃NH₃)₄PbI₆·2H₂O," *Can. J. Chem.*, vol. 65, no. 5, pp. 1042–1046, 1987.
- [15] X. Zhu et al., "Vapor-fumigation for record efficiency two-dimensional perovskite solar cells with superior stability," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 3349–3357, 2018.
- [16] L. Yu et al., "Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 6, pp. 068701.1–5, 2012.

執筆者紹介



横山 智康 Tomoyasu Yokoyama
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



大内 暁 Satoru Ohuchi
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



松井 太佑 Taisuke Matsui
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.
博士 (学術)



金子 幸広 Yukihiro Kaneko
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.
博士 (工学)