

ペロブスカイト太陽電池の欠陥凝集と化学的劣化における水の決定的な役割

ケ・ユンヒョク^a、ユ・チョルジュン^{*a}、チョン・ウンギ^a、チェン・ユエ^b、アーロン・ウォルシュ^c

^aDepartment of Computational Materials Design, Faculty of Materials Science, Kim Il Sung University, Ryongnam-Dong, Taesong District, Pyongyang, Democratic People's Republic of Korea

^bDepartment of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong SAR, China

^cDepartment of Materials, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom

概要

湿潤条件下でのメチルアンモニウムヨウ化鉛 (MAPbI_3) の化学的安定性は、ハライドペロブスカイト太陽電池が直面する主要な課題であり続けている。我々は、水がインターカレートしたヨウ化物ペロブスカイト ($\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) および一水和相 ($\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) における欠陥過程を、第一原理熱力学の枠組みで調べる。我々は、I リッチおよびI プア条件下で、異なる電荷状態をもつ孤立および凝集空孔欠陥の形成エネルギーを考慮する。 PbI_2 (部分ショットキー) 空孔複合体は容易に形成され得るが、MAI 空孔複合体は含水化合物中では形成されにくいことが見出された。含水相中の空孔は深い電荷遷移準位を生成し、湿気への曝露によるハライドペロブスカイトの劣化を示唆している。電子構造解析は、水を介した空孔対形成という新規機構を支持している。

メチルアンモニウムヨウ化鉛 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ または MAPbI_3) に基づく低コストのペロブスカイト太陽電池 (PSCs) は急速に進歩しており、記録的な電力変換効率 (PCE) は2009年の4%未満[1]から近年の22%超[2]に達している。しかし、PSCs には外部要因だけでなく内部要因によっても容易に劣化するという重大な問題があり、依然としてそれらの屋外設置を妨げている[3, 4, 5]。特に、湿気への曝露による MAPbI_3 の容易な分解は、PSC 劣化の主要な外部要因であると認識されている[6, 7, 8]。実際、 MAPbI_3 太陽電池の PCE は、周囲環境 ($T = 300 \text{ K}$ 、相対湿度 (RH) = 30–50%) 下で数日でほぼ90%低下する[9]一方、 MAPbI_3 は高湿度条件下では数時間で MAI、 PbI_2 、および HI に分解され得る[10]。

この現象の化学的説明として、当初は MAPbI_3 の加水分解が主機構として提案され、第一原理計算に基づき、 H_2O による MA^+ の脱プロトン化が加水分解の主原因として提案された[11, 12, 13]。しかしその後まもなく、 MAPbI_3 の水媒介分解過程の初期段階において、 MAPbI_3 が中程度の湿度 ($\text{RH} \leq 60\%$) では一水和物相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ へ、一方、高湿度 ($\text{RH} \geq 80\%$) では二水和物相 ($\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ へ容易に転換すること、またそれが乾燥処理によって可逆的であることが示された[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]。これは、ペロブスカイト結晶中のヨウ化鉛骨格と有機 MA^+ カチオンとの間の水素結合相互作用が、その水和に伴い弱められることによって説明できる[22, 23, 24]。 MA^+ は容易に拡散し、 PbI_6 八面体から分離して、 MAPbI_3 の急速な分解をもたらす。空孔媒介 MA^+ 移動の活性化障壁は、 MAPbI_3 中の 1.18 eV から、水が挿入された相では 0.38 eV、一水和物相では 1.14 eV に低下することが確認された[25, 26, 27, 28]。 MAPbX_3 ($\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) [29, 30, 31, 32, 33] における真性点欠陥については、いくつかの理論研究が存在するが、水和物相におけるそれらは未解明のままである。

本稿では、水がインターカレートされた MAPbI_3 (以下、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と表記する) および一水和物相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ における点欠陥プロセスを通じて、ペロブスカイト分解の起源を調べる。水がインターカレートされた $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、ペロブスカイト表面への水の挿入に対する比較的低い活性化エネルギー (0.27 eV [34] または 0.31 eV [35])、ならびにバルク結晶内での水分子拡散 (0.28 eV [28]) のために、水和相への転移中の中間相として示唆されている。密度汎関数理論 (DFT) アプローチ

*Corresponding author

Email address: ryongnam14@yahoo.com (Chol-Jun Yu)

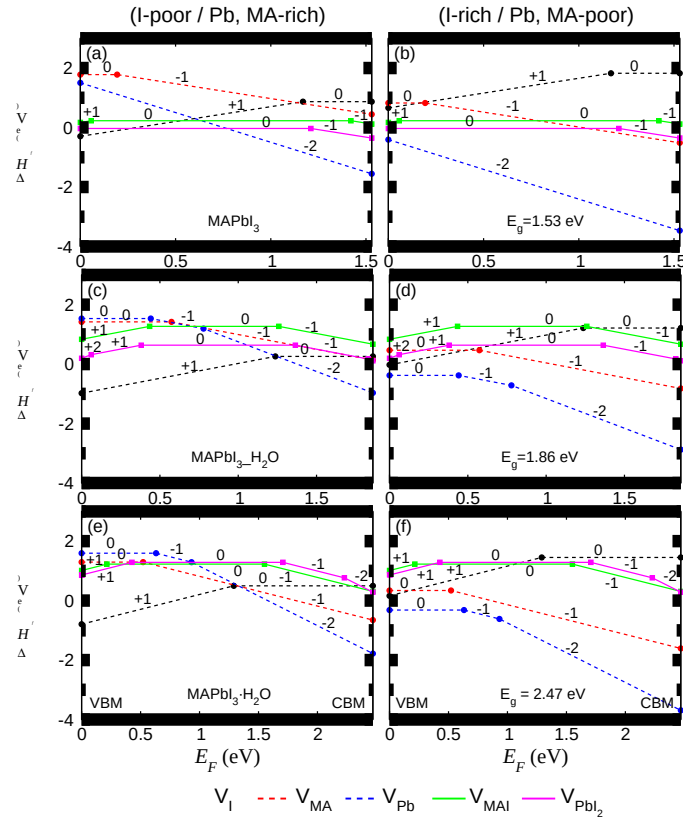


図1：I 不足 (Pb, MA 過剰) 条件 (左パネル) および I 過剰 (Pb, MA 不足) 条件 (右パネル) における、(a)/(b) 立方晶 MAPbI₃、(c)/(d) 水挿入相 MAPbI₃·H₂O、および(e)/(f) 一水和物相 MAPbI₃·H₂O 中の空孔点欠陥と対欠陥の形成エンタルピーのフェルミ準位 (E_F) 依存性。 E_F はバンドギャップ内 (E_g) で、価電子帯上端 (VBM、0 eV に設定) から伝導帯下端 (CBM) まで変化する。

ab initio と組み合わせて、熱力学は欠陥の形成と相互作用を記述するために用いられる。水による静電的安定化は、欠陥のクラスタリング、そして最終的には湿潤環境下でのペロブスカイトの安定性において重要な役割を果たすことが見出された。

第一段階では、未処理の MAPbI₃、水をインターカレートした MAPbI₃·H₂O、および一水和物の MAPbI₃·H₂O の構造最適化を行った。MAPbI₃ の格子定数とバンドギャップは 6.33 Å および 1.53 eV と計算され、これらは 6.32–6.33 Å [36, 37] および 1.50 eV [38] の実験値とよく一致した。MAPbI₃·H₂O の場合、巨大な PbI₂ 骨格によって形成された大きな格子間空間に水分子を含む単位格子は、最適化後に三斜晶系になった。単斜晶系の結晶格子と実験的に同定された原子位置 [39] を持つ MAPbI₃·H₂O の初期構造も最適化し、格子定数 $a = 10.46$ Å、 $b = 4.63$ Å、 $c = 11.10$ Å、および $\beta = 101.50^\circ$ が得られ、実験値 [39] とよく一致した。バンドギャップは、MAPbI₃·H₂O では 1.86 eV、MAPbI₃·H₂O では 2.47 eV と計算され、一水和物相に対する以前の DFT 値 2.52 eV [19] および実験値 [16] と同程度であった。

第2段階では、最適化された単位格子を用いて、MAPbI₃ (324 原子) および MAPbI₃·H₂O (405 原子) に対して $(3 \times 3 \times 3)$ スーパーセルを、一方 MAPbI₃·H₂O (360 原子) に対して $(2 \times 3 \times 2)$ スーパーセルを、空孔欠陥ありおよびなしで構築し、固定した格子定数で原子緩和を行った (図 S1–S3 参照)。孤立空孔点 (V_I , V_{MA} , V_{Pb}) および対欠陥 (V_{MAI} , V_{PbI_2}) を作成した。各空孔欠陥について、熱力学的電荷遷移準位を同定するために種々の電荷状態を考慮した。図1は、I 欠乏 (Pb 過剰および MA 過剰) 条件および I 過剰 (Pb 欠乏および MA 欠乏) 条件における欠陥形成エネルギー図を示す。これらの条件は、それぞれ斜方晶固体形態のヨウ素前駆体および fcc 固体形態の鉛前駆体に対応する。

空孔点欠陥のうち、これら三つの化合物における電荷状態 -2 (V_{Pb}^{-2}) の鉛空孔、さらに含水化合物の場合には -1 電荷状態 (V_{Pb}^{-1}) および中性状態 (V_{Pb}^0) が、I リッチ条件下でフェルミ準位 (E_F) の全範囲にわたって最も低い形成エネルギーを持つ。一方、I 欠乏成長では、電荷状態 $+1$ (V_I^{+1}) のヨウ素空孔が E_F の低い部分で最も低い形成エネルギーを持ち、 E_F の高い範囲では V_{Pb}^{-2} が同様である。なお、 MAPbI_3 の場合、我々の結果は以前の DFT 結果 [31, 32] と一致しており、本研究で分散補正を含めたことによる若干の数値的差異がある。

I 欠乏条件下では、中性状態 (V_{MAI}^0) および電荷状態 -1 (V_{MAI}^{-1}) を持つ MA 空孔は、 MAPbI_3 および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、典型的には $V_{\text{Pb}}^{\text{MAI}}$ および V_I より高い形成エネルギーを持つが、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合には中間的な値が見出される。

空孔対欠陥は、補償された部分ショットキー型凝集体と見なすことができ、これについてさまざまな電荷状態を考慮した。我々は、 $E_b = H_f[A] + H_f[B] - H_f[AB]$ [40] と定義される結合エネルギーを計算した。表1は、 V_{MAI}^0 と $V_{\text{PbI}_2}^0$ (の中性対の形成エネルギーと結合エネルギーをまとめたもので、荷電対の E_b については表 S1) を参照。 MAPbI_3 の場合、 V_{MAI}^0 の形成エネルギーは 0.23 eV であり、Kim ら[30]が報告した 1.80 eV よりはるかに低い。彼らが行ったように MAI 固体の代わりに MAI 分子を用いると、 1.98 eV となり、よりよく一致する。 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成エネルギーは -0.03 eV であり、Kim ら[30]が報告した 0.03 eV よりわずかに低く、おそらく異なる結晶格子によるものである。一般に、含水化合物中のこれらの複合欠陥の形成エネルギーは、未処理の MAPbI_3 中のそれらより高い。

すべての化合物における $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成は、正の結合エネルギー (表1) のため、個々の空孔点欠陥 V_I^{+1} および V_{Pb}^{-2} の形成よりも有利である。したがって、 V_I^{+1} と V_{Pb}^{-2} が最初に形成され (これらは支配的な欠陥である)、その後それらの間の相互作用が、含水化合物であるか否かに関係なく $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成につながると予想される。ペロブスカイト結晶への水の吸着は、空孔媒介による I^- イオン移動の活性化障壁を低下させ [28]、その結果 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成が促進される。図1に示すように、I リッチ条件下での V_I^{+1} (V_{Pb}^{-2}) の形成エネルギーは I プア条件下よりも高い (低い) (それらの濃度は逆の特徴を示す)。したがって、 $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成の反応速度は I リッチ条件下でより低くなり得る (PbI_2^+ イオン移動はかなり困難である)。実験的には、I リッチ条件は溶液中に I_3^- を直接添加することによって実現できる [2]。間接的な方法では、他の多くの実験研究 [41] と同様に MAI 濃度に対する PbI_2 濃度を増加させることは、反応の化学平衡の観点から、 MAPbI_3 の分解による $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成を効果的に抑制できる。さらに、不動態化する $\text{MAPbI}_3/\text{PbI}_2$ 界面の形成 [42, 43] も、 $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成の正反応を防ぐための PbI_2 過剰環境を提供する。驚くべきことに、含水化合物中の V_{MAI}^0 の結合エネルギーは負であるが、未変質のペロブスカイトでは正である。これは、含水化合物中では化学分解中に MAI ではなく、 HI 、 CH_3NH_2 、 I_2 などの他の生成物が形成され得ることを示している。

次に、異なる電荷状態 q_1 と q_2 にある欠陥間の熱力学的遷移準位 $\varepsilon(q_1/q_2)$ を導出した。図2は、可能な遷移準位を、 MAPbI_3 に対する $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の相対的バンドアラインメントとともに示している。膜表面を通して挿入された水分子は電子を引き抜き、その結果、価電子帯上端 (VBM) はより低い値へ、伝導帯下端 (CBM) はより高い値へシフトし、したがってバンドギャップは未処理相から水挿入相、さらに一水和相へと変化する。 MAPbI_3 の場合、すべての空孔欠陥が浅い遷移準位をもつことは明らかである。一方、含水化合物の場合、空孔は深いトラップ挙動を示し、電荷キャリアの再結合を促進しうするため、太陽電池性能の劣化を引き起こす。具体的には、 MAPbI_3 の場合、 V_I と V_{MAI} は、それぞれの遷移準位 $\varepsilon(1+/0)$ および $\varepsilon(0/1-)$ が CBM と VBM の近くにあるため、浅いドナーおよびアクセプターである。含水化合物の場合、遷移準位はバンドギャップ領域の深い位置に存在するが、 V_{MAI} 遷移準位は

表1: MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中のショットキー型空孔対欠陥の形成エネルギー (H_f) と結合エネルギー (E_b) (単位: 欠陥あたり eV)。

	MAPbI_3		$\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	H_f	E_b	H_f	E_b	H_f	E_b
V_{MAI}^0	0.23	1.45	1.27	-0.25	1.23	-0.21
$V_{\text{PbI}_2}^0$	-0.03	0.94	0.64	0.16	1.29	0.28

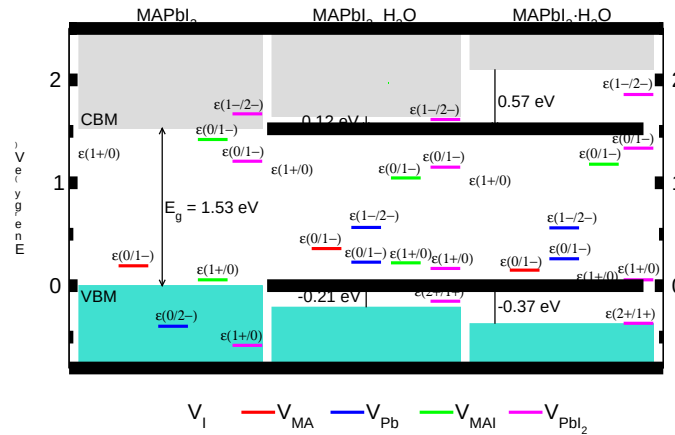


図2: MAPbI₃、水がインターカレートした MAPbI₃·H₂O、および一水和物 MAPbI₃·H₂O におけるバンドアラインメントと熱力学的遷移準位。ここで、深く位置する Pb 5d 準位が、各相の価電子帯上端 (VBM) および伝導帯下端 (CBM) の参照として用いられている。

価電子帯から遠くはない。特に、 V_{Pb} は MAPbI₃ において遷移準位 (価電子帯内の $\epsilon(0/2-)$) を持たないが、含水化合物では2つの深い遷移準位 $\epsilon(0/1-)$ と $\epsilon(1-/-2-)$ が可能である。同様の特徴は V_{MAI} (2つの遷移準位) および V_{PbI_2} に見られ、 V_{PbI_2} は未処理/含水 MAPbI₃ において2つ/4つの遷移準位を持つ。

欠陥のない構造および空孔を含む構造における電子状態密度 (DOS) を図3に示す。中性状態のみを考慮している。各化学種の役割を明らかにするため、原子投影状態密度 (PDOS) を図 S4～S6に示す。すべての化合物において、下部伝導帯は Pb 6p に由来し、上部価電子帯は主に I 5p 状態とわずかな Pb 6s からなる[44, 45, 46]。MAPbI₃ の場合、 V_I の形成は伝導帯近傍にドナー準位を生じ、正のポテンシャルは局所的な価電子帯の下方シフトをもたらす。一方、 V_{Pb} および V_{MA} はアクセプター状態を形成し、それらの負のポテンシャルは価電子帯の局所的な上方シフトをもたらす。 V_{PbI_2} および V_{MAI} の DOS 特性は、個々の点欠陥の効果を組み合わせることで説明できる。類似の特徴が含水化合物でも観察される。一つの相違点は、 V_I によって生成される n 型ドナー準位が、水分子の存在によりバンドギャップ内でより深くなることである。水分子の電子状態は、水と PbI₆ の I 原子および MA 部分との水素結合相互作用を通じて、MA PbI₃·H₂O (MAPbI₃·H₂O) において、約-2 (-3) eV で I 5p と、約-4 (-5) eV で MA 状態と重なる。空孔欠陥 V_I または V_{Pb} が形成されると、同様の相互作用が観察される。

空孔欠陥の形成中の電荷移動を調べるため、図4に電子密度差 $\Delta\rho = \rho_{V_D} - \rho_{perf} + \rho_D$ をプロットした。MAPbI₃ の場合、予想どおり、 V_I^+ 欠陥の周囲では電荷が枯渇し、 V_{MA}^- と V_{Pb}^{2-} の周囲では電荷が蓄積する。水和相が形成されると、水分子が (正の点欠陥に対しては) 電子を供与し、または (負の点欠陥に対しては) 電子を受容できるため、電荷交換の程度が減少する。これは水によるショットキー型欠陥の安定化を示している。水が存在しない場合、電荷状態 +1、-1、-2 を持つ V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb} が、フェルミエネルギーの広い範囲で最も安定である。しかし、水和化合物の場合、これらの欠陥は交換し、水による静電的安定化が代替の電荷状態を開き、深い準位の生成につながる。これは非放射過程を増強し、最終的にペロブスカイト太陽電池の劣化を引き起こす可能性がある。

要約すると、ヨウ化物ペロブスカイトの性能と安定性に対する水の影響を明らかにするために、MAPbI₃ およびその含水相である MAPbI₃·H₂O と MAPbI₃·H₂O における欠陥過程を調べた。さまざまな電荷状態の V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb} 、 V_{MAI} 、 V_{PbI_2} の形成エネルギー、複合欠陥 (V_{MAI} および V_{PbI_2}) の結合エネルギー、状態密度、電子電荷密度差を示し、以下の結論を導いた。 V_{PbI_2} は個々の空孔点欠陥から自発的に形成され、水和時に I⁻ イオン移動の速度論的障壁が大幅に低下するため、この形成を防ぐには V_I の濃度を低下させるべきであり、これは

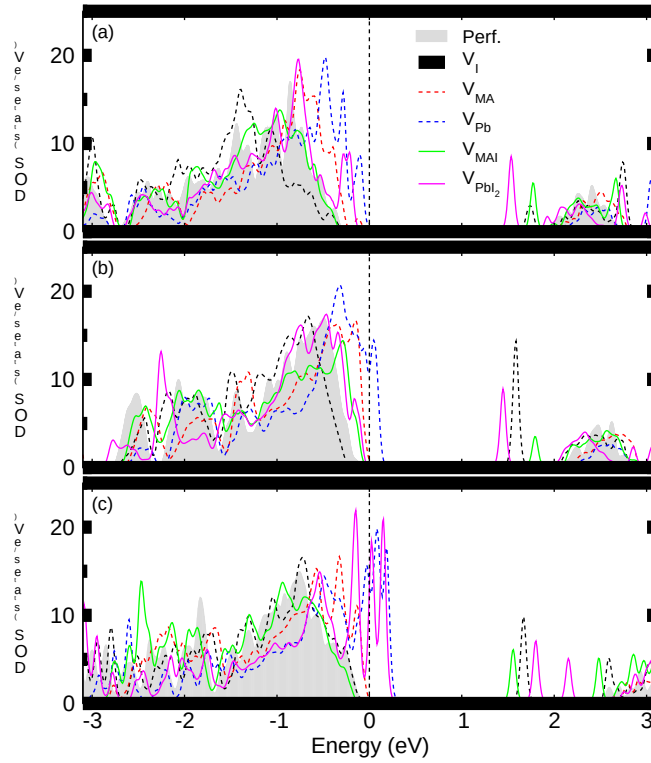


図3: 完全相および空孔を含む (a) MAPbI_3 、(b) 水インターカレーション相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および (c) 一水和物相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の電子状態密度。欠陥から遠く離れた Pb のセミコア 5d 準位を参照として、完全相の VBM をゼロに設定し、点線の垂直線で示す。

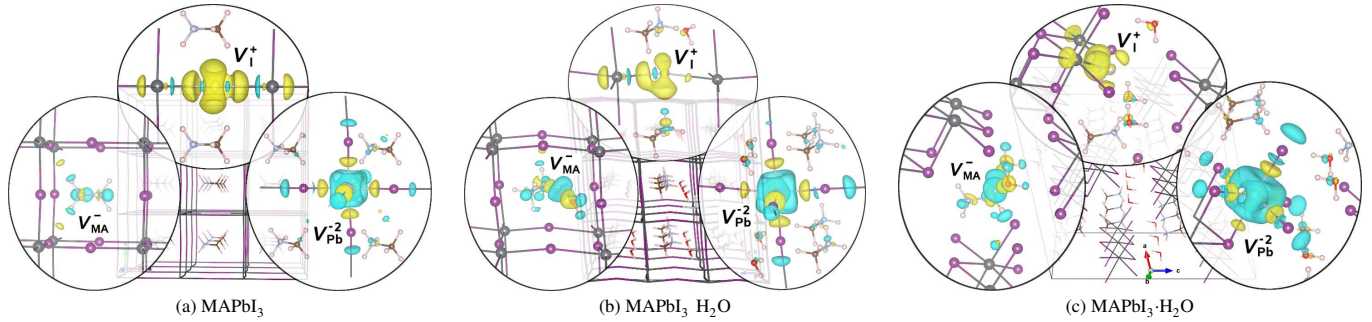


図4: (a) MAPbI_3 、(b) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および (c) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ における空孔点欠陥 V_I^+ 、 V_{MA}^- 、 V_{Pb}^{2-} の形成に伴う電子電荷密度差の等値面プロット（値 $0.0025 \text{ |e|/\text{\AA}^3}$ ）。黄色（青色）は電荷の減少（蓄積）を表す。

I リッチ条件を課すことによって実現できる。含水化合物では、個々の点欠陥 V_I および V_{MA} の形成は V_{MAI} の形成よりも有利であり、したがって分解中には MAI ではなく、 I_2 または CH_3NH_2 または HI が形成され得る。バルク MAPbI_3 とは異なり、含水化合物では、すべての空孔欠陥が、水分子との静電相互作用に起因する深い遷移準位を生成する。ハロゲン化物ペロブスカイトの性能と安定性に対する水の悪影響を克服するには、デバイスの物理的封止に加えて、成長およびアニーリング中のハロゲン化物化学ポテンシャルなどの処理条件を制御することが重要になる。

計算手法

電荷状態 q を持つ点欠陥の形成エンタルピーは、グランドカノニカル表現 [47, 40, 48] を用いて計算される。

$$\Delta H_f[D^q] \cong \{E[D^q] + E_{\text{corr}}[D^q]\} - E_{\text{perf}} - n_i \mu_i + q E_F \quad (1)$$

ここで、 $E[D^q]$ と E_{perf} は、欠陥 D を含むスーパーセルと完全結晶スーパーセルの全エネルギーであり、 n_i と μ_i は、除去された（負符号）または添加された（正符号） i 型種の数とその化学ポテンシャルである。 $E_{\text{corr}}[D^q]$ は、単極子近似において $E_{\text{corr}} = \alpha q^2 / \epsilon L$ によって計算できる、帯電スーパーセルの全エネルギーにおける誤差の補正であり、ここで α はマードリング定数、 ϵ は静的誘電率、 L は格子定数、それぞれ [49, 40] である。密度汎関数摂動論を用いて、 MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の等方的静的誘電率を 23.55、25.88、16.30 と計算した。 E_F は価電子帯を基準として表されるフェルミエネルギーである： $E_F = E_{\text{VBM}} + \Delta_F + \Delta V$ 、ここで E_{VBM} は VBM のエネルギー準位、 Δ_F は VBM に対するフェルミ準位、 ΔV はポテンシャルアラインメントである。本研究では、大きなスーパーセルサイズでは無視できる値であるため、浅い欠陥に対するバンドフィリング補正を無視した。自己相互作用とスピン軌道結合は含まなかった。これらは、未水合および水和 MAPbI_3 化合物の欠陥物理の比較に影響を与え、それによって水合時の分解機構に関する結論を導くことは予想されないが、定量的欠陥分光には重要であろう [50]。

化学ポテンシャルは成長条件に依存し、その条件は I リッチ条件または I プア条件の間にあり得る。I リッチ条件は、斜方晶固体形態（空間群 $Cmca$ ）のヨウ素前駆体に対応するため、ヨウ素化学ポテンシャルの上限は $\mu_I^{\text{rich}} = E_{\text{I(orth)}}$ である。合成方程式は化学ポテンシャルを次のように制約する、

$$\mu_{\text{MAI}} + \mu_{\text{PbI}_2} = \mu_{\text{MAPbI}_3} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{Pb}} + 2\mu_{\text{I}} = \mu_{\text{PbI}_2} \quad (3)$$

$$\mu_{\text{MA}} + \mu_{\text{I}} = \mu_{\text{MAI}} \quad (4)$$

式(2)と(3)は実際の合成反応に対応するが、式(4)は理論的な参照としてのみ機能する。式(3)から、ヨウ素不足条件 $\mu_I^{\text{poor}} \approx 1/2(E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{Pb}}^{\text{rich}})$ を同定した。ここで $\mu_{\text{Pb}}^{\text{rich}} = E_{\text{Pb(fcc)}}$ は fcc 相中のバルク Pb を指し、 E_{PbI_2} は菱面体相（空間群 $P3m1$ ）中のバルク PbI_2 を指し [46]、また Pb 不足条件 $\mu_{\text{Pb}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{PbI}_2} - 2\mu_I^{\text{rich}}$ を同定した。次に、式(2)と(4)を用いて、MA 不足および MA 過剰条件が $\mu_{\text{MA}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_I^{\text{rich}}$ および $\mu_{\text{MA}}^{\text{rich}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_I^{\text{poor}}$ のように確立される。空孔対欠陥については、化学ポテンシャルはヨウ素化学ポテンシャルの影響を受けなかった； $\mu_{\text{MAI}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2}$ および $\mu_{\text{PbI}_2} \approx E_{\text{PbI}_2}$ 。

MAPbI_3 には擬立方晶単位胞を採用し、空孔を含む MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ には、それぞれ $(3 \times 3 \times 3)$ および $(2 \times 3 \times 2)$ スーパーセルを用いた。DFT 全エネルギーは、Quantum ESPRESSO コード

[51] を用い、同コードで提供されるウルトラソフト擬ポテンシャルと、vdW-DF-OB86

[53] の形式のファンデルワールス (vdW) エネルギーを加えた Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交換相関汎関数

[52] を用いて計算した。スカラー相対論効果を含めた。すべての配置に対して、空孔を含むスーパーセルの構造緩和には 40 Ry の平面波カットオフエネルギーと Γ 点を、DOS 計算には $2 \times 2 \times 2$ の特殊 k 点を用いた。各配置のすべての原子位置は、原子に働く力が 5×10^{-5} Ry/Bohr に収束するまで緩和した。

付録 A. 補足データ

この記事に関連する補足データは、URL でご覧いただけます。

ノート

著者らは競合する財務上の利益がないことを宣言する。

参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, 太陽電池用可視光増感剤としての有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051.
- [2] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok, 高効率太陽電池向けのホルムアミジニウム-鉛-ハロゲン化物系ペロブスカイト層におけるヨウ化物管理, *Science* 356 (2017) 1376–1379.
- [3] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, A. Uddin, ペロブスカイト太陽電池の安定性, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 147 (2016) 255–275.
- [4] T. A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A. A. Dubaleb, B.-J. Hwang, 有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池：劣化と安定性, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 323–356.
- [5] B. Li, Y. Li, C. Zheng, D. Gao, W. Huang, ペロブスカイト太陽電池の安定性における進展：劣化機構と改善手法, *RSC Adv.* 6 (2016) 38079–38091.
- [6] J. S. Manser, M. I. Saidaminov, J. A. Christians, O. M. Bakr, P. V. Kamat, 鉛ハライドペロブスカイトの生成と分解, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 330–338.
- [7] W. Huang, J. S. Manser, P. V. Kamat, S. Ptasinska, 周囲条件下における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの化学組成、形態、および光起電力効率の変化, *Chem. Mater.* 28 (2016) 303–311.
- [8] J. Huang, S. Tan, P. D. Lund, H. Zhou, 有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池に対する H_2O の影響, *Energy Environ. Sci.* (2017) DOI: 10.1039/c7ee01674c.
- [9] J. You, L. Meng, T. B. Song, T. F. Guo, Y. M. Yang, W. H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. D. Marco, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 75–81.
- [10] G. D. Niu, W. Z. Li, F. Q. Meng, L. D. Wang, H. P. Dong, Y. Qiu, 全固体ハイブリッド太陽電池における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜の安定性と酸化アルミニウムによる後修飾の効果に関する研究, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 705–710.
- [11] G. D. Niu, X. D. Guo, L. D. Wang, ペロブスカイト太陽電池の化学的安定性に関する最近の進展のレビュー, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 8970–8980.
- [12] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfgaarde, A. Walsh, ハイブリッドハライドペロブスカイト太陽電池における高性能の原子論的起源, *Nano Lett.* 14 (2014) 2584–2590.
- [13] J. Zhao, B. Cai, Z. Luo, Y. Dong, Y. Zhang, H. Xu, B. Hong, Y. Yang, L. Li, W. Zhang, C. Gao, 湿度環境におけるペロブスカイト有機金属ハロゲン化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の加水分解の研究, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21976.
- [14] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, T. L. Kelly, その場技術を用いた制御湿度環境における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の分解速度と機構の研究, *ACS Nano* 9 (2015) 1955–1963.
- [15] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, P. V. Kamat, 加湿空気への制御曝露による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの励起状態と光起電力効率の変化, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1530–1538.
- [16] A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, P. R. F. Barnes, 膜、単結晶、および太陽電池における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の可逆的水和, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3397–3407.
- [17] F. Hao, C. C. Stoumpos, Z. Liu, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, 10%を超える安定した電力変換効率を有するホール伝導体フリー太陽電池のための気固界面における制御可能なペロブスカイト結晶化, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16411–16419.
- [18] Z. Song, A. Abate, S. C. Watthage, G. K. Liyanage, A. B. Phillips, U. Steiner, M. Graetzel, M. J. Heben, 湿潤空気中におけるペロブスカイト太陽電池の安定性： PbI_2 - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ - H_2O 系における部分的に可逆的な相転移, *Adv. Energy Mater.* (2016) 1600846.
- [19] M. Shirayama, M. Kato, T. Miyadera, T. Sugita, T. Fujiseki, S. Hara, H. Kadowaki, D. Murata, M. Chikamatsu, H. Fujiwara, 湿潤空気への曝露による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト材料の劣化機構, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 115501.
- [20] N. Ahn, I. Jeon, J. Yoon, E. I. Kauppinen, Y. Matsuo, S. Maruyama, M. Choi, カーボンサンドイッチ型ペロブスカイト太陽電池, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1382.
- [21] I. Jeon, H. Ueno, S. Seo, K. Aitola, R. Nishikubo, A. Saeki, H. Okada, G. Boschloo, S. Maruyama, Y. Matsuo, 安定なペロブスカイト太陽電池におけるリチウムイオン内包フラーレン (Li-IC60) ドーパントは抗酸化を誘起する, *Angew. Chem., Int. Ed.* (2018) DOI: 10.1002/anie.201800816.
- [22] L. Zhang, P. H.-L. Sit, 水、ヒドロキシルラジカル、および水酸化物イオンと $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 表面との相互作用に関する第一原理研究, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 22370–22378.
- [23] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, N. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, F. de Angelis, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ハイブリッドペロブスカイトのラマンスペクトル：理論と実験の相互作用, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 279–284.
- [24] R. Gottesman, E. Haltzi, L. Gouda, S. Tirosh, Y. Bouhadana, A. Zaban, E. Mosconi, F. de Angelis, 動作条件下での構造変化を示唆する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの極めて遅い光伝導応答, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2662–2669.
- [25] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh, M. S. Islam, ハイブリッドヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池におけるイオン輸送, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7497.
- [26] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, ペロブスカイト太陽電池増感剤におけるイオン拡散の第一原理研究, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 10048–10051.
- [27] J. M. Aspiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. de Angelis, メチルアンモニウムヨウ化鉛における欠陥移動とペロブスカイト太陽電池動作におけるそれらの役割, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2118–2127.
- [28] U.-G. Jong, C.-J. Yu, G.-C. Ri, A. P. McMahon, N. M. Harrison, P. R. F. Barnes, A. Walsh, メチルアンモニウム鉛ハライドペロブスカイトにおける化学分解とイオン輸送に及ぼす水のインターカレーションと水和の影響, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) DOI: 10.1039/c7ta09112e.
- [29] A. Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong, S.-H. Wei, ハイブリッドハライドペロブスカイトにおける荷電点欠陥の自己調整機構, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 1791–1794.
- [30] J. Kim, S.-H. Lee, J. H. Lee, K.-H. Hong, メチルアンモニウムヨウ化鉛ペロブスカイトにおける固有欠陥の役割, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1312–1317.

- [31] A. Buin, R. Comin, J. Xu, A. H. Ip, E. H. Sargent, 有機鉛ペロブスカイト材料のハロゲン化物依存電子構造, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4405.
- [32] W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池吸収層における異常な欠陥物理学, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 063903.
- [33] M. H. Du, ハロゲン化物ペロブスカイトにおける効率的なキャリア輸送：理論的展望, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9091–9098.
- [34] N. Z. Koocher, D. Saldana-Greco, F. Wang, S. Liu, A. M. Rappe, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (001) 表面への水吸着の分極依存性, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4371–4378.
- [35] C.-J. Tong, W. Geng, Z.-K. Tang, C.-Y. Yam, X.-L. Fan, J. Liu, W.-M. Lau, L.-M. Liu, 湿度曝露によるペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化のペールを明らかにする：第一原理研究, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3289–3295.
- [36] A. Poglitsch, D. Weber, ミリ波分光法により観測されたメチルアンモニウムトリハロゲン鉛(II)塩の動的無秩序, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6383–6378.
- [37] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. D. Pumpo, T. C. Hansen, 100～352 K におけるペロブスカイト光起電力用ヨウ化メチルアンモニウム鉛の完全構造とカチオン配向, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4180–4183.
- [38] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, 9%を超える効率を有するヨウ化鉛ペロブスカイト増感全固体サブミクロン薄膜メソスコピック太陽電池, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591.
- [39] G. H. Imler, X. Li, B. Xu, G. E. Dobereiner, H.-L. Dai, Y. Rao, B. B. Wayland, 結晶性一水和物(CH_3NH_3) $\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})$ の(CH_3NH_3) PbI_3 ペロブスカイトへの固相転換, *Chem. Commun.* 51 (2015) 11290–11292.
- [40] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C. G. V. de Walle, 固体中の点欠陥に対する第一原理計算, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 253–305.
- [41] H.-S. Ko, J. W. Lee, N.-G. Park, 高相対湿度下で作製した15.76%効率のペロブスカイト太陽電池； $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の二段階堆積における PbI_2 モルフォロジーの重要性, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1382.
- [42] T. Supasai, ほか, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層の適度な加熱中におけるパッシベーション性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ 界面の形成, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 183906.
- [43] L. Wang, ほか, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト膜のフェムト秒時間分解過渡吸収分光： PbI_2 のパッシベーション効果の証拠, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 12205–12208.
- [44] C.-J. Yu, U.-G. Jong, M.-H. Ri, G.-C. Ri, Y.-H. Pae, ファンデルワールス相互作用を含む擬立方ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の電子構造と光吸収特性, *J. Mat. Sci.* 51 (2016) 9849–9854.
- [45] U.-G. Jong, C.-J. Yu, J.-S. Ri, N.-H. Kim, G.-C. Ri, 仮想結晶近似法を用いて計算された混合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ペロブスカイトの構造的、電子的、光学的性質に対するハロゲン化物組成の影響, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 125139.
- [46] U.-G. Jong, C.-J. Yu, Y.-M. Jang, G.-C. Ri, S.-N. Hong, Y.-H. Pae, 第一原理計算による混合ハライドペロブスカイト $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ の安定性と効率向上の解明, *J. Power Sources* 350 (2017) 65–72.
- [47] S. B. Zhang, J. E. Northrup, GaAs における欠陥形成エネルギーの化学ポテンシャル依存性：Ga 自己拡散への応用, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2399.
- [48] Y. Kumagai, F. Oba, 第一原理点欠陥計算のための静電学に基づく有限サイズ補正, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 195205.
- [49] G. Makov, M. C. Payne, 第一原理計算における周期境界条件, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014.
- [50] M. H. Du, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中の固有欠陥の密度汎関数計算：スピン軌道結合と自己相互作用誤差の効果, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1461–1466.
- [51] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, *et al.*, QUANTUM ESPRESSO：材料の量子シミュレーションのためのモジュール式でオープンソースのソフトウェアプロジェクト, *J. Phys.:Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 一般化勾配近似を簡単に, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [53] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195131.