

ペロブスカイト太陽電池における欠陥凝集と化学的劣化に対する水の重要な役割

Yun-Hyok Kye^a、Chol-Jun Yu^{*a}、Un-Gi Jong^a、Yue Chen^b、Aron Walsh^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

要旨

湿潤条件下でのメチルアンモニウム鉛ヨウ化物 (MAPbI₃) の化学的安定性は、ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池が直面する主要な課題である。私たちは、第一原理熱力学的枠組みの中で、水が挿入されたヨウ化物ペロブスカイト (MAPbI₃·H₂O) と単水和相 (MAPbI₃·H₂O) における欠陥プロセスを調査した。I が豊富な条件と I が不足する条件の下で、異なる電荷状態を持つ孤立した空孔欠陥および集合した空孔欠陥の形成エネルギーを考慮した。その結果、PbI₂ (partial Schottky) 空孔複合体は容易に形成できることが分かり、一方で MAI 空孔複合体は水和化合物中で形成が困難であることが示された。水和相における空孔は深い電荷遷移レベルを作り出し、湿気にさらされた際のハロゲン化物ペロブスカイトの劣化を示唆する。電子構造解析は、水媒介による空孔対形成という新しいメカニズムを支持している。

低コストのペロブスカイト太陽電池 (PSC) は、メチルアンモニウムヨウ化鉛 (CH₃NH₃PbI₃ または MAPbI₃) をベースに急速に進化しており、2009年の4%未満から近年は22%を超える記録的な光電変換効率 (PCE) を達成しています[1][2]。しかし、PSC は外因的要因と内因的要因の両方による容易な劣化という重大な問題を抱えており、依然として屋外設置が阻まれています[3][4][5]。特に、湿度にさらされた際の MAPbI₃ の容易な分解が、PSC 劣化の主要な外因的要因であることが認識されています[6][7][8]。実際、MAPbI₃ 太陽電池の PCE は、環境温度 ($T = 300$ K) および相対湿度 (RH) = 30–50% の条件下で数日間で約90%低下します[9]。一方、MAPbI₃ は高湿度条件下で数時間以内に MAI、PbI₂、HI へと分解されます[10]。

この現象の化学的説明として、MAPbI₃ の加水分解が当初は主要なメカニズムとして提案され、第一原理計算に基づき、H₂O による MA⁺ の脱プロトン化が加水分解の主な原因であると提案された[11, 12, 13]。しかしそのすぐ後、MAPbI₃ が中程度の湿度 (RH ≤ 60%) で単水和相 MAPbI₃·H₂O に容易に変換し、高湿度 (RH ≥ 80%) では二水和相 (MA)₄PbI₆·2H₂O に変わることが示された。これは MAPbI₃ の水媒介分解プロセスの初期段階であり、乾燥処理により逆転可能である[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]。この現象は、ペロブスカイト結晶中の鉛ヨウ化物骨格と有機 MA⁺ カチオン間の水素結合相互作用が水和に伴って弱まることによって説明できる[22, 23, 24]。MA⁺ は PbI₆ 八面体から容易に拡散・分離し、MAPbI₃ の急速な分解を引き起こす。空孔媒介 MA⁺ 移動の活性化障壁は、MAPbI₃ の 1.18 eV から水挿入相で 0.38 eV、単水和相で 1.14 eV に低減することが確認された[25, 26, 27, 28]。MAPbX₃ (X = I, Br, Cl) における固有点欠陥に関する理論的研究は幾つか行われている[29, 30, 31, 32, 33]が、水和相における研究は未だ行われていない。

本稿では、以後 MAPbI₃·H₂O と呼ばれる水挿入型 MAPbI₃ と単水和相 MAPbI₃·H₂O における点欠陥プロセスを通じたペロブスカイト分解の起源を調査する。水挿入型 MAPbI₃·H₂O 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]) およびバルク結晶内部での水分子拡散に対する活性化エネルギー (0.28 eV [28]) が低いことから、加水分解相への遷移過程における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)

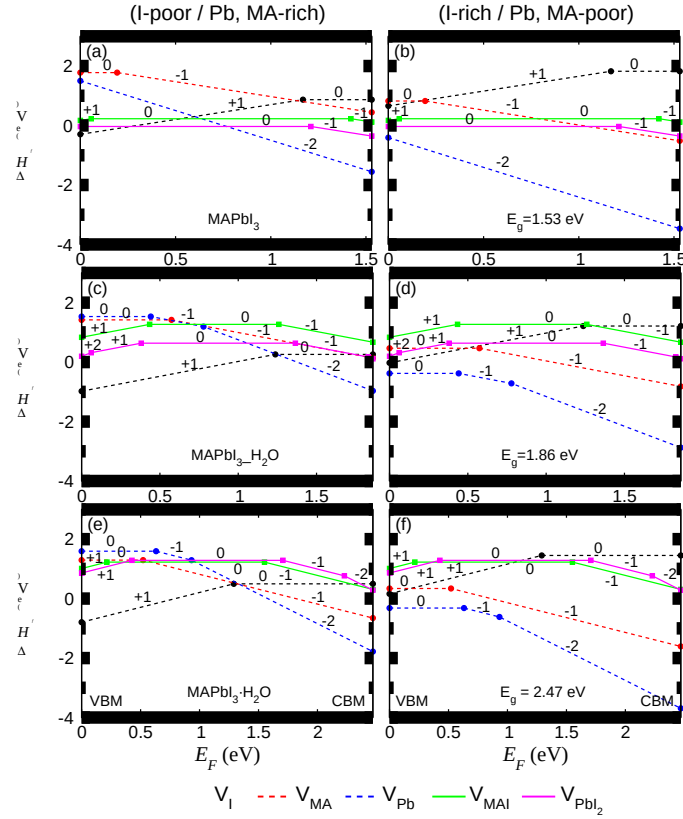


図1：I 欠乏（Pb、MA リッチ）条件（左パネル）およびI 過剰（Pb、MA 貧弱）条件（右パネル）下でのフェルミレベル（ E_F ）の関数としての空孔点欠陥および対欠陥の形成エンタルピー、(a)/(b) 立方体 MAPbI₃、(c)/(d) 水挿入相 MAPbI₃·H₂O、(e)/(f) 一水和相 MAPbI₃·H₂O において。 E_F はバンドギャップ（ E_g ）内で、価電子帯上限（VBM）を0 eV に設定した位置から伝導帯下限（CBM）までの範囲です。

ab initio 熱力学と組み合わせ、欠陥の形成と相互作用を記述するために利用されます。水による静電的安定化が、欠陥のクラスター形成に重要な役割を果たし、最終的には湿潤環境におけるペロブスカイトの安定性に寄与することがわかっています。

第一段階では、純粋な MAPbI₃、水挿入型 MAPbI₃·H₂O、単水和型 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それぞれ 6.33 Å と 1.53 eV と計算され、実験値 6.32–6.33 Å [36, 37] および 1.50 eV [38] と良好に一致した。MAPbI₃·H₂O の場合、巨大な PbI₆ フレームワークが形成する大きな間隙空間に水分子を含む単位胞は、最適化後に三斜晶系となった。単斜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され、格子定数は $a = 10.46$ Å、 $b = 4.63$ Å、 $c = 11.10$ Å、 $\beta = 101.50^\circ$ となり、実験値と良く一致した [39]。バンドギャップは MAPbI₃·H₂O で 1.86 eV、MAPbI₃·H₂O で 2.47 eV と計算され、単水和相の以前の DFT 値 2.52 eV [19] および実験値 [16] と比較可能であった。

第2段階では、最適化された単位セルを用いて、MAPbI₃ (324 原子) および MAPbI₃·H₂O (405 原子) 用に (3 × 3 × 3) 超格子を構築し、MAPbI₃·H₂O (360 原子) 用に (2 × 3 × 2) 超格子を構築した（空孔欠陥の有無で）。固定格子定数で原子緩和を実施した（図 S1-S3 を参照）。孤立した空孔点（V_b, V_{MA}, V_{Pb}）と対になった欠陥（V_{MAI}, V_{PbI₂}）を作成した。各空孔欠陥について、熱力学的電荷遷移レベルを特定するためにさまざまな電荷状態を考慮した。図 1 は、I が不足している（Pb が豊富で MA が豊富）条件と、I が過剰な（Pb が不足で MA が不足）条件における欠陥形成エネルギー図を示している。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と fcc 固体形態の鉛前駆体に対応する。

空孔点欠陥の中で、これら3つの化合物における電荷状態 -2 (V_{Pb}^{-2}) の鉛空孔、および水和化合物の場合には電荷状態 -1 (V_{Pb}^{-1}) と中性状態 (V_{Pb}^0) が、I リッチ条件下でフェルミレベル全範囲 (E_F) にわたって最も低い形成エネルギーを示す。I が不足した成長条件では、電荷状態 $+1$ (V_I^{+1}) のヨウ素空孔が E_F の下位領域で最も低い形成エネルギーを持ち、 V_{Pb}^{-2} は E_F の上位領域で最低になる。MAPbI₃ の場合、我々の結果は先行の DFT 結果[31, 32]と一致しており、本研究で分散補正を導入したことによるわずかな数値的差異があることに注意する。

I 欠乏条件下では、中性状態 (V_{MA}^0) および電荷状態 -1 (V_{MA}^{-1}) を持つ MA 空孔は、MAPbI₃ および MAPbI₃·H₂O 中の V_{Pb} や V_I よりも通常は形成エネルギーが高く、しかし MAPbI₃·H₂O の場合には中間的な値が見られます。

空孔対欠陥は、補償された部分ショットキー型集合体とみなすことができ、さまざまな電荷状態を考慮した。結合エネルギーは $E_b = H_f[A] + H_f[B] - H_f[AB]$ [40] と定義した。表1は、中性対 V_{MAI}^0 と $V_{\text{PbI}_2}^0$ (の形成エネルギーおよび結合エネルギーを要約し、帯電対の E_b については表 S1) を参照。MAPbI₃ の場合、 V_{MAI}^0 の形成エネルギーは0.23 eV で、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 固体ではなく MAI 分子を使用すれば、1.98 eV となり、より良い一致を示す。 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成エネルギーは -0.03 eV で、Kim ら[30]が報告した0.03 eV よりやや低く、結晶格子の違いが原因と考えられる。一般に、これらの複合欠陥の水和化合物における形成エネルギーは、純粋な MAPbI₃ よりも高い。

すべての化合物における $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成は、個々の空孔点欠陥 V_I^{+1} および V_{Pb}^{-2} の形成よりも、正の結合エネルギー (表1) に起因してより有利である。したがって、 V_I^{+1} と V_{Pb}^{-2} が最初に形成される (それらは支配的な欠陥である) と予想され、その後の相互作用により、湿潤化合物であるかどうかに関係なく $V_{\text{PbI}_2}^0$ が形成される。ペロブスカイト結晶への水の吸着は、空孔媒介の I⁻ イオン移動の活性化エネルギー障壁を低減させ[28]、 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成を促進する。図1に示すように、I が豊富な条件下での V_I^{+1} (V_{Pb}^{-2}) の形成エネルギーは、I が不足している条件よりも高く (低く) なり (濃度は逆の傾向を示す)、したがって I が豊富な条件では $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成速度が低くなる可能性がある (PbI_2^+ イオンの移動はかなり困難である)。実験的には、溶液中に I₃⁻ を直接添加することで I が豊富な条件を実現できる[2]。間接的な方法として、他の多くの実験的研究[41]と同様に MAI 濃度に対して PbI₂ 濃度を増加させることは、化学平衡の観点から MAPbI₃ の分解による $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成を効果的に抑制でき、さらに、受動的な MAPbI₃/PbI₂ 界面の形成[42, 43] は PbI₂ の過剰環境を提供し、 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成に向かう正反応を防止する。驚くべきことに、湿潤化合物中の V_{MAI}^0 の結合エネルギーは負であるが、純粋なペロブスカイトでは正である。これは、湿潤化合物では化学分解時に MAI ではなく HI、CH₃NH₂、I₂ といった他の生成物が形成され得ることを示している。

次に、 q_1 と q_2 の異なる電荷状態にある欠陥間の熱力学的遷移レベル $\varepsilon(q_1/q_2)$ を導出しました。図2は、MAPbI₃ に対する MAPbI₃·H₂O および MAPbI₃·H₂O の相対的なバンド配列とともに、可能な遷移レベルを示しています。フィルム表面から挿入された水分子は電子を奪い、価電子帯最大 (VBM) が低いエネルギー側へ、伝導帯最小 (CBM) が高いエネルギー側へシフトし、その結果、バンドギャップが純粋な状態から水挿入状態、さらに単水和相へと変化します。MAPbI₃ の場合、すべての空孔欠陥が浅い遷移レベルを持つことが明らかであるのに対し、水分を含む化合物では空孔が深いトラップ特性を示し、電荷キャリアの再結合を促進して太陽電池の性能低下を引き起こします。具体的には、MAPbI₃ の場合、 V_I と V_{MA} はそれぞれ CBM 近傍の遷移レベル $\varepsilon(1+/0)$ 、VBM 近傍の遷移レベル $\varepsilon(0/1-)$ により浅いドナーおよびアクセプターとなります。水分を含む化合物の場合、遷移レベルはバンドギャップ領域の深部に位置しますが、 V_{MA} の遷移レベルは...

表1: MAPbI₃、MAPbI₃·H₂O、MAPbI₃·H₂O におけるショットキー型空孔対欠陥の形成 (H_f) と結合 (E_b) エネルギー (単位: eV/欠陥)。

	MAPbI ₃		MAPbI ₃ ·H ₂ O		MAPbI ₃ ·H ₂ 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

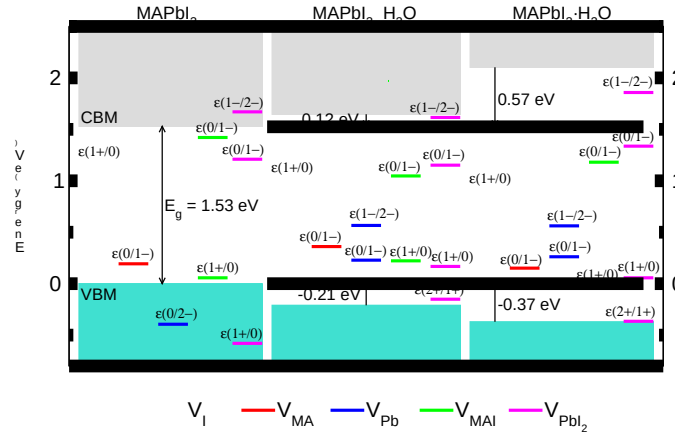


Figure 2: MAPbI₃, 水分子が挿入された MAPbI₃·H₂O, そして単水和 MAPbI₃·H₂O におけるバンド配列と熱力学的遷移レベル。ここで、深く位置する Pb 5d レベルを各相の価電子帯上限 (VBM) および伝導帯下限 (CBM) の基準として使用する。

価電子帯から遠くはない。特に、 V_{Pb} は MAPbI₃ において遷移レベル ($\epsilon(0/2-)$ が価電子帯内にある) が存在しないが、加水分解化合物では二つの深い遷移レベル $\epsilon(0/1-)$ および $\epsilon(1-/2-)$ が可能である。類似した特徴は V_{MAI} (二つの遷移レベル) および V_{PbI_2} にも見られ、 V_{PbI_2} は純粋な/加水分解された MAPbI₃ でそれぞれ二つ/四つの遷移レベルを持つ。

純粋な構造と空孔を含む構造における電子状態密度 (DOS) は図3に示されています。中性状態のみを考慮しています。各種の役割を明確にするために、原子投影 DOS (PDOS) を図 S4-S6 に示しています。すべての化合物において、下部伝導帯は Pb 6p 由来であり、上部価電子帯は主に I 5p 状態と少量の Pb 6s から構成されています[44, 45, 46]。MAPbI₃ の場合、 V_I の形成により伝導帯近傍にドナー準位が生じ、正のポテンシャルが局所的な価電子帯の下方シフトをもたらします。一方、 V_{Pb} および V_{MA} はアクセプタ状態を形成し、負のポテンシャルが局所的な価電子帯の上方シフトを引き起こします。 V_{PbI_2} と 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ます。水分を含む化合物でも同様の特徴が観察されます。1つの違いは、 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す。水分子の電子状態は、I 5p と約 -2 (-3) eV、MA 状態と約 -4 (-5) eV で重なります (MAPbI₃·H₂O (MAPbI₃·H₂O))。これは、水と PbI₆ の I 原子および MA 基との水素結合相互作用によるものです。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ます。

空孔欠陥の形成中の電荷移動を調べるために、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、 V_I^+ 欠陥の周囲で電荷が減少し、期待通り V_{MA}^- と V_{Pb}^{2-} の周囲で電荷が蓄積される。水和相が形成されると、水分子が (正の点欠陥に対して) 電子を供与したり (負の点欠陥に対して) 受容したりできるため、電荷交換の程度が減少し、Schottky 型欠陥が水によって安定化されることを示す。水が存在しない場合、 V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb} はそれぞれ電荷状態が +1、-1、-2 で、広いフェルミエネルギー範囲で最も安定である。水和化合物の場合、これらの欠陥は水による静電的安定化と交換し、代替の電荷状態が開かれ、深い準位が生成される。これにより非放射過程が強化され、最終的にペロブスカイト太陽電池の劣化につながる可能性がある。

要約すると、我々は MAPbI₃ とその水和相 MAPbI₃·H₂O および MAPbI₃·H₂O における欠陥プロセスを調査し、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した。さまざまな電荷状態を持つ 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} と V_{PbI_2}) の結合エネルギー、状態密度、電子電荷密度の差異を示し、以下の結論を導いた。 V_{PbI_2} の形成は個々の空孔点欠陥から自発的に起こり、加水分解時に I^- イオン移動の動的障壁が大幅に低下するため、 V_I の濃度を減少させてこの形成を防止すべきである、ということ。

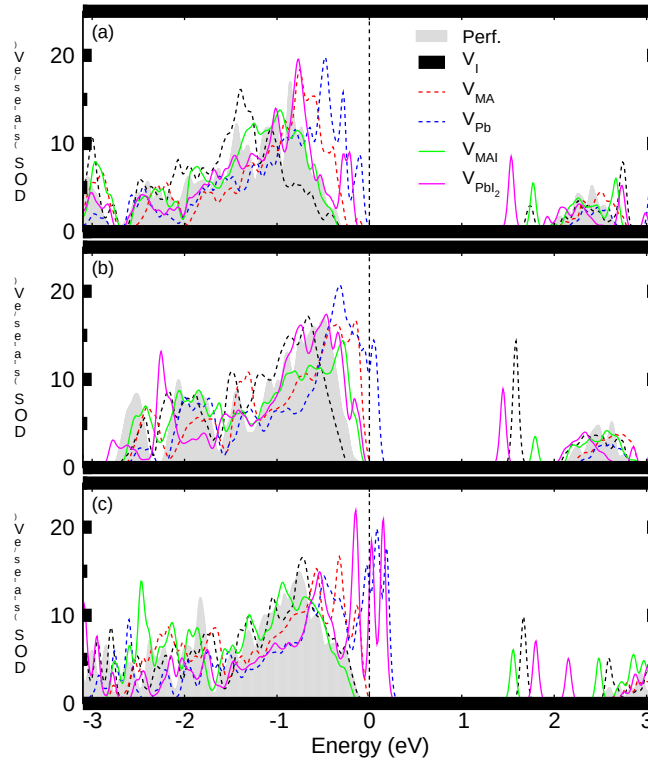


図3：完全相と空孔を含む相における電子状態密度 (a) MAPbI_3 、(b) 水分子挿入相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、(c) モノハイドレート相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。欠陥から遠く離れた Pb の半コア 5d レベルを基準として、完全相の価電子帯 (VBM) をゼロに設定し、点線の垂直線で示す。

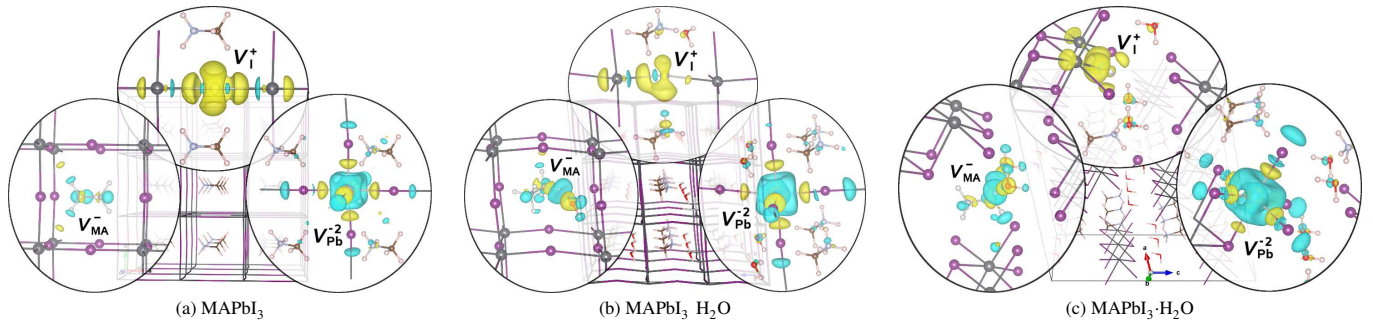


図4：空孔点欠陥 V_I^+ 、 V_{MA}^- 、 V_{Pb}^{2-} の形成に伴う電子電荷密度差の等値面プロット、(a) MAPbI_3 、(b) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、(c) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、値は $0.0025 |e|/\text{\AA}^3$ 。黄色（青色）は電荷の減少（蓄積）を表す。

I リッチ条件を課すことで実現できる。水和化合物では、個々の点欠陥 V_I と V_{MA} の形成が V_{MAI} の形成よりも有利であり、そのため分解時に MAI ではなく I_2 や CH_3NH_3 、あるいは HI が生成され得る。バルク MAPbI_3 と異なり、すべての空孔欠陥は水分子との静電相互作用に起因して水和化合物内に深い遷移レベルを作り出す。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負の影響を克服するためには、成長およびアニーリング中のハロゲン化学ポテンシャルなどのプロセス条件を制御することが重要であり、デバイスの物理的エンカプセル化に加えて必要である。

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、大正則系表現 [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（マイナス記号）または添加（プラス記号）された i 型種の数とその化学ポテンシャルです。 $E_{\text{corr}}[D^q]$ は、単極子近似において $E_{\text{corr}} = \alpha q^2 / \epsilon L$ により計算できる、帯電したスーパーセルの全エネルギー誤差に対する補正であり、 α はマドレーン定数、 ϵ は静的誘電率、 L は格子定数をそれぞれ表します[49, 40]。密度汎関数摂動理論を用いて、 MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の各々に対し、等方的静的誘電率をそれぞれ 23.55、25.88、16.30 と計算しました。 E_F は価電子帯を基準としたフェルミエネルギーで、 $E_F = \epsilon_{\text{VBM}} + \Delta_F + \Delta V$ と表され、 ϵ_{VBM} は価帯頂点 (VBM) のエネルギーレベル、 Δ_F は価帯頂点に対するフェルミレベル、 ΔV はポテンシャルアラインメントです。本研究では、大きなスーパーセルサイズによりその値が無視できるため、浅い欠陥に対するバンド充填補正は無視しました。自己相互作用およびスピン軌道結合は考慮していませんが、これらは純粋な MAPbI_3 化合物と水和 MAPbI_3 化合物の欠陥物理の比較に影響を与えると予想されず、したがって水和による分解機構の結論を導く上で重要ではありませんが、定量的欠陥分光法には重要になるでしょう[50]。

化学ポテンシャルは成長条件に依存し、I リッチまたは I プア条件の間に位置することがあります。I リッチ条件は、ヨウ素前駆体が斜方晶系の固体形態（空間群 $Cmca$ ）であることに対応し、したがってヨウ素の化学ポテンシャルの上限は $\mu_I^{\text{rich}} = E_{\text{I(orth)}}$ です。合成方程式は化学ポテンシャルを次のように制約します、

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

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

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

式(2)および式(3)は実際の合成反応に対応しますが、式(4)は理論的な参照としてのみ機能します。式(3)から、ヨウ素が不足した条件 $\mu_I^{\text{poor}} \approx 1/2(E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{Pb}}^{\text{rich}})$ を特定しました。ここで $\mu_{\text{Pb}}^{\text{rich}} = E_{\text{Pb(fcc)}}$ は fcc 相のバルク Pb を指し、 E_{PbI_2} は rhombohedral 相（空間群 $P3m1$ ）のバルク PbI_2 を指します[46]。また、Pb が不足した条件は $\mu_{\text{Pb}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{PbI}_2} - 2\mu_{\text{I}}^{\text{rich}}$ です。次に、式(2)と式(4)を用いて、MA が不足した条件と過剰な条件がそれぞれ $\mu_{\text{MA}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{I}}^{\text{rich}}$ および $\mu_{\text{MA}}^{\text{rich}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{I}}^{\text{poor}}$ のように設定されます。空孔対欠陥については、化学ポテンシャルはヨウ素の化学ポテンシャルの影響を受けません； $\mu_{\text{MAI}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2}$ と $\mu_{\text{PbI}_2} \approx E_{\text{PbI}_2}$ 。

MAPbI_3 には擬立方ユニットセルを採用し、欠陥を含む MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ にはそれぞれ $(3 \times 3 \times 3)$ および $(2 \times 3 \times 2)$ のスーパーセルが使用されました。DFT の全エネルギーは Quantum ESPRESSO コード[51]を用いて計算し、コードに含まれるウルトラソフト擬ポテンシャルと Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交換相関汎関数[52]に、vdW-DF-OB86[53] 形式のファン・デル・ワールス (vdW) エネルギーを加えました。スカラー相対論的効果が含まれています。平面波カットオフエネルギーは 40 Ry、欠陥を含むスーパーセルの構造緩和には Γ 点、DOS 計算には $2 \times 2 \times 2$ の特別な k 点、すべての構成に対して使用されました。各構成のすべての原子位置は、原子にかかる力が 5×10^{-5} Ry/Bohr に収束するまで緩和されました。

付録 A. 補足データ

本記事に関連する補足データは URL で入手できます。

注記

著者らは競合する金銭的利益がないことを宣言します。

参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, 有機金属ハライドペロブスカイトを可視光感作剤として太陽電池に応用, *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, 効率的な太陽電池のためのホルムアミジニウム-鉛ハライド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, 有機金属ハライド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関する進展：劣化メカニズムと改善アプローチ, *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. Ptasińska, 環境条件下における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの化学組成、形態、光起電力効率の進化, *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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ フィルムの安定性とアルミナによる後処理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, ハイブリッドハロゲン化ペロブスカイト太陽電池における高性能の原子レベル起源, *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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の加水分解の調査, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21976.
- [14] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, T. L. Kelly, インシチュ法を用いた制御湿度環境下における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化速度とメカニズムの調査, *ACS Nano* 9 (2015) 1955–1963.
- [15] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, P. V. Kamat, 制御された加湿空気への曝露に伴う $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの励起状態と光起電力効率の変換, *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, フィルム、単結晶、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, ホール伝導体フリー太陽電池における、10%以上の安定した光電変換効率を実現するガス-固体界面での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, 湿潤空気に曝露された際の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト材料の劣化メカニズム, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 115501.
- [20] N. Ahn, I. Jeon, J. Yoon, E. I. Kauppinen, Y. Matsuo, S. Maruyama, M. Choi, 炭素サンドイッチ構造の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, 安定したペロブスカイト太陽電池におけるリチウムイオンエンドヘドラルフラーレン (Li-IC60) ドーパントは抗酸化を誘導する, *Angew. Chem., Int. Ed.* (2018) DOI: 10.1002/anie.201800816.
- [22] L. Zhang, P. H.-L. Sit, 水、ヒドロキシラジカル、ヒドロキシドイオンと $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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, 作動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, ハイブリッド鉛ヨウ化物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感光体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. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. de Angelis, メチルアンモニウム・鉛ヨウ化物における欠陥の移動とペロブスカイト太陽電池動作におけるその役割, *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・鉛ハロゲン化物ペロブスカイトにおける水の層間挿入と水和が化学分解およびイオン輸送に与える影響, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) DOI: 10.1039/c7ta09112e.
- [29] A. Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong, S.-H. Wei, ハイブリッドハロゲン化物ペロブスカイトにおける荷電点欠陥の自己調整メカニズム, *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・鉛ヨウ化物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, ハロゲン依存性有機鉛ペロブスカイト材料の電子構造, *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体における異常な欠陥物理, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 063903.
- [33] M. H. Du, ハロゲンペロブスカイトにおける効率的なキャリア輸送：理論的視点, *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, 湿度曝露時のペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化のメカニズムを解明する：第一原理研究, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3289–3295.
- [36] A. Poglitsch, D. Weber, ミリ波分光法によって観測されたメチルアンモニウム三ハロゲン鉛酸塩 (II) 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 の範囲でのペロブスカイト光起電力材料メチルアンモニウムヨウ化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%を超える効率を持つ鉛ヨウ化物ペロブスカイト感光全固体サブミクロン薄膜メソスケリック太陽電池, *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 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})$ の固体相変換による $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ペロブスカイトへの変換, *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された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 形態の重要性, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1382.
- [42] T. Supasai, et al., $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層の中程度の加熱中に形成される受動化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ 界面, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 183906.
- [43] L. Wang, et al., $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト膜のフェムト秒時間分解トランジエント吸収分光法: PbI_2 の受動化効果の証拠, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 12205–12208.
- [44] C.-J. Yu, U.-G. Jong, M.-H. Ri, G.-C. Ri, Y.-H. Pae, 疑似立方体ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の電子構造と光吸収特性 (ファンデルワールス相互作用を含む), *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、光学的特性に対するハロゲン組成の影響, *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ロゲン化物ペロブスカイト $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 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 の自己拡散への応用, *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, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ における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影響, *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ラーかつ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, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [53] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195131.