

ペロブスカイト太陽電池の欠陥集約と化学的劣化における水の重要な役割

ユン・ヒョク・ケ^a、チョル・ジュン・ユ^{*a}、ウン・ギ・ジョン^a、ユエ・チェン^b、アロン・ウォルシ^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

抄録

メチルアンモニウム鉛ヨウ化物(MAPbI₃)の湿潤条件下での化学的安定性は、ハライドペロブスカイト太陽電池が直面する主な課題のままである。水が挿入されたヨウ化物ペロブスカイト(MAPbI₃·H₂O)および一水和相(MAPbI₃·H₂O)における欠陥プロセスを第一原理熱力学的枠組み内で調査する。I-リッチおよびI-プアの下で、異なる電荷状態を持つ孤立および凝集した空孔欠陥の形成エネルギーを考慮する。PbI₂ (部分ショットキー)空孔複合体は容易に形成できる一方、MAI 空孔複合体は水を含む化合物では形成が困難であることが判明した。水を含む相の空孔は深い電荷遷移レベルを生成し、湿度への露出時の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、水媒介空孔対形成の新規メカニズムを支持する。

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鉛ヨウ化物 (CH₃NH₃PbI₃ または MAPbI₃) に基づいており、急速に進化しており、記録的な電力変換効率 (PCE) は2009年の4%未満[1]から最近の22%以上[2]に達しています。しかし、PSC は外因性および内因性の要因による容易な劣化という重大な問題を抱えており、屋外設置をまだ妨げています[3, 4, 5]。特に、湿度への曝露時の MAPbI₃ の容易な分解は、PSC 劣化の主要な外因性要因として認識されています[6, 7, 8]。実際、MAPbI₃ 太陽電池の PCE は周囲環境 ($T = 300$ K、相対湿度 (RH) = 30–50%) 下で数日間ではほぼ90%低下し[9]、MAPbI₃ は高湿度条件下で数時間で MAI、PbI₂、および HI に分解される可能性があります[10]。

この現象の化学的説明として、MAPbI₃ の加水分解が主要なメカニズムとして最初に提案され、第一原理計算に基づいて、H₂O による MA⁺ の脱プロトン化が加水分解の主な原因として提案された[11, 12, 13]。しかし、その直後に、MAPbI₃ は中程度の湿度 (RH ≤ 60%) で一水和物相 MAPbI₃·H₂O に容易に変換され、高湿度 (RH ≥ 80%) で二水和物相 (MA)₂PbI₆·2H₂O に変換されることが示された。これは MAPbI₃ の水媒介分解プロセスの初期段階であり、乾燥処理によって可逆的であることができた[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]。これは、ペロブスカイト結晶における鉛ヨウ化物フレームワークと有機 MA⁺ カチオン間の水素結合相互作用が加水分解時に弱まることで説明できる[22, 23, 24]。MA⁺ は PbI₆ 八面体から容易に拡散および分離でき、MAPbI₃ 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、MAPbI₃ の 1.18 eV から水挿入相で 0.38 eV および一水和物相で 1.14 eV に低下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ついていくつかの理論的研究があるが[29, 30, 31, 32, 33]、一水和物相におけるそれらは未だ探索されていない。

本レターでは、水が挿入された MAPbI₃ (以下 MAPbI₃·H₂O と表記) および一水和物相 MAPbI₃·H₂O におけるポイント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。水が挿入された MAPbI₃·H₂O は、ペロブスカイト表面への水挿入の活性化エネルギーが比較的低い (0.27 eV [34] または 0.31 eV [35]) こと、ならびにバルク結晶内での水分子拡散 (0.28 eV [28]) のため、一水和相への遷移中の中間相として提案されている。密度汎関数理論 (DFT) アプローチ

*Corresponding author

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

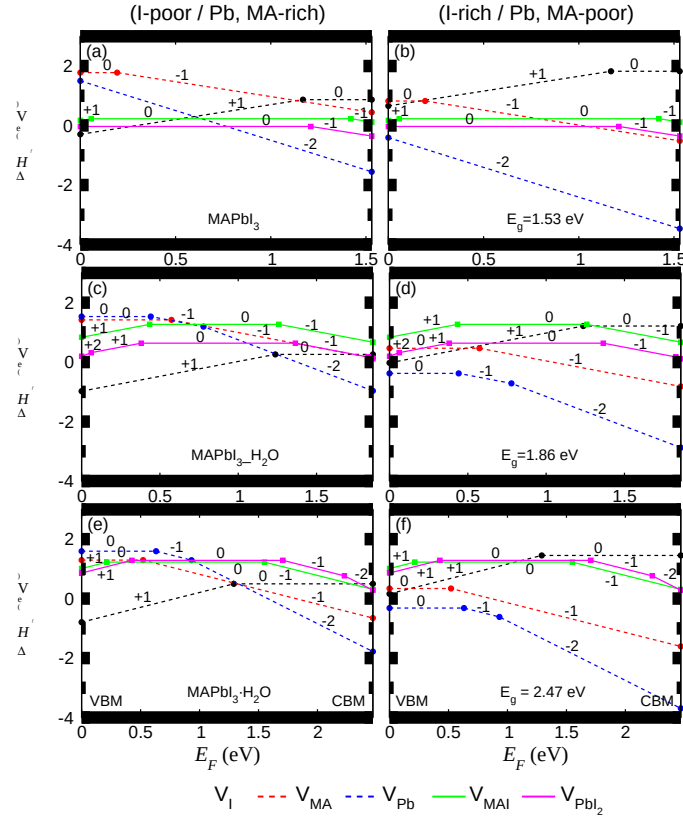


図1：I-poor (Pb, MA-rich)条件下（左パネル）およびI-rich (Pb, MA-poor)条件下（右パネル）におけるフェルミレベル(E_F)の関数としての空孔点欠陥およびペア欠陥の形成エンタルピー。(a)/(b) 立方晶 MAPbI_3 、(c)/(d) 水挿入相 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、および(e)/(f) 一水和物相 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。 E_F は価電子帯最大値(VBM)から0 eV に設定され、伝導帯最小値(CBM)までのバンドギャップ(E_g)内の範囲。

*ab initio*熱力学と組み合わせて、欠陥形成と相互作用を記述するために利用される。水による静電安定化は、欠陥クラスタリングおよび最終的には湿度環境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判明した。

最初の段階では、プリスティン MAPbI_3 、水間挿 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、および一水和 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ の構造最適化を実施した。 MAPbI_3 の格子定数とバンドギャップは、それぞれ6.33 Å および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]と良好に一致している。 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ の場合、巨大な PbI_6 フレームワークによって形成される大きな格子間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。単斜晶系の結晶格子を有し、実験的に同定された原子位置[39]を持つ $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ の初期構造も最適化され、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]と良好に一致した。バンドギャップは $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ で1.86 eV、 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ で2.47 eV と計算され、一水和相の先行 DFT 値2.52 eV [19]および実験値[16]と比較可能である。

第2段階では、最適化されたユニットセルを使用して、 MAPbI_3 ((324原子)および $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (405原子)に対して $(3\times 3\times 3)$ スーパーセルを構築し、 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (360原子)に対して $(2\times 3\times 2)$ スーパーセルを構築しました。空孔欠陥の有無にかかわらず、固定された格子定数を用いて原子緩和を実施しました(図 S1-S 3参照)。孤立した空孔点欠陥(V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb})およびペア欠陥(V_{MAI} 、 V_{PbI_2})を作成しました。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様々な電荷状態を考慮しました。図1は、I 欠乏(Pb 豊富および MA 豊富)および I 豊富(Pb 欠乏および MA 欠乏)条件下での欠陥形成エネルギー図を示しています。これらの条件は、それぞれ正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しています。

空孔点欠陥の中では、これら3つの化合物における電荷状態 $-2(V_{\text{Pb}}^{-2})$ の鉛空孔、および水和化合物の場合は追加的に -1 電荷状態(V_{Pb}^{-1})と中性状態(V_{Pb}^0)が、I 豊富な条件下でのフェルミレベル(E_F)の全範囲にわたって最も低い形成エネルギーを有しています。一方、I 欠乏成長の場合、電荷状態 $+1(V_I^{+1})$ のヨウ素空孔は E_F の下部範囲で最も低い形成エネルギーを有し、 E_F のより高い範囲では V_{Pb}^{-2} を有しています。MAPbI₃の場合、本研究の結果は先行する DFT 結果[31, 32]と一致していることに注意してください。本研究に分散補正を含めたことによる若干の数値的な違いがあります。

I-欠乏条件下では、中性状態の V_{MA}^0 とチャージ状態 $-1(V_{\text{MA}}^{-1})$ を持つ MA 空孔は、通常 MAPbI₃および MAPbI₃·H₂O において V_{Pb} および V_I よりも高い形成エネルギーを有するが、MAPbI₃·H₂O の場合には中間値が見出される。

空孔対欠陥は、補償された部分的なショットキー型集合体と見なすことができ、我々は様々な電荷状態を検討した。結合エネルギーを $E_b = H_f[A] + H_f[B] - H_f[AB]$ [40]として定義して計算した。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、 E_b の荷電対については表 S1)を参照されたい。MAPbI₃の場合、 V_{MAI}^0 の形成エネルギーは0.23 eV であり、Kim et al.により報告された1.80 eV V_{MAI}^0 よりもはるかに低い[30]。彼らが行ったように MAI 固体の代わりに MAI 分子を使用すると、1.98 eV となり、より良い一致が得られる。 $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成エネルギーは-0.03 eV であり、Kim et al.により報告された0.03 eV よりもわずかに低く[30]、異なる結晶格子が原因である可能性がある。一般に、これらの複合欠陥の形成エネルギーは、含水化合物では原始的な 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、正の結合エネルギー（表1）により、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（それらは優位な欠陥である）、その後それらの相互作用が $V_{\text{PbI}_2}^0$ の形成につながる事が予想され、これは含水化合物であるかどうかに関わらず起こる。ペロブスカイト結晶への水吸着は、空孔仲介 I-イオン移動の活性化障壁を低下させ[28]、 $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成の増強をもたらす。図1に示すように、I 豊富条件下での V_I^{+1} (V_{Pb}^{-2})の形成エネルギーはI 欠乏条件下でのそれより高い（低い）（それらの濃度は逆の特性を持つ）、したがって $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成の反応速度はI 豊富条件下でより低くなる可能性がある（ Pb_2^+ イオン移動は非常に困難である）。実験的には、I 豊富条件下は溶液に直接 I₂を添加することで実現できる[2]。間接的な方法では、他の多くの実験研究[41]のように P bI₂濃度を MAI 濃度に対して増加させることは、化学平衡の観点から MAPbI₃の分解からの $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成を効果的に抑制でき、さらに受動化 MAPbI₃/PbI₂界面[42, 43]の形成も PbI₂過剰環境を提供して $V_{\text{PbI}_2}^0$ 形成の正反応を防ぐ。驚くべきことに、含水化合物における V_{MAI}^0 の結合エネルギーは負であるが、これは本来のペロブスカイトでは正である。これは含水化合物では化学分解中に MAI ではなく HI、CH₃NH₂および I₂などの他の生成物が形成される可能性があることを示している。

次に、異なる電荷状態 q_1 と q_2 の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、MAPbI₃·H₂O および MAPbI₃·H₂O の MAPbI₃に対する相対的なバンド配列とともに、可能な遷移準位を示している。フィルム表面を通して挿入された水分子は電子を抽出し、価電子帯最大値 (VBM) がより低い値へシフトし、伝導帯最小値 (CBM) がより高い値へシフトし、したがってバンドギャップが未処理から水間挿および一水和相へ変化する。MAPbI₃の場合、すべての空孔欠陥が浅い遷移準位を有するのに対し、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、太陽電池性能の劣化をもたらすことが明らかである。具体的には、MAPbI₃の場合、 V_I と V_{MAI} は、それぞれ CBM および VBM 近くの遷移準位 $\varepsilon(1+/0)$ および $\varepsilon(0/1-)$ のため、浅いドナーおよびアクセプタである。含水化合物の場合、遷移準位はバンドギャップ領域内に深く位置しているが、 V_{MAI} 遷移準位は

表1: MAPbI₃ H_f , MAPbI₃ E_b H₂O および MAPbI₃·H₂O におけるショットキー型空孔対欠陥の形成エネルギー(H_f)および結合エネルギー(E_b)(単位:欠陥あたり eV)。

	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

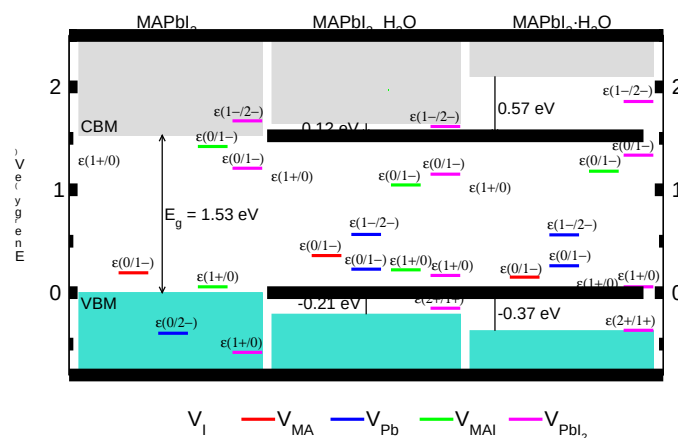


図2: MAPbI₃、水間挿入 MAPbI₃·H₂O および一水和物 MAPbI₃·H₂O のバンド配列と熱力学的遷移レベル。深い準位の Pb 5d レベルを各相の価電子帯最大値(VBM)と伝導帯最小値(CBM)の基準として使用している。

価電子帯から遠くない。特に、 V_{Pb} は MAPbI₃では遷移準位($\epsilon(0/2-)$ が価電子帯内にない)を持たないが、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、これは未処理/水和 MAPbI₃で2つ/4つの遷移準位を持つ。

電子状態密度(DOS)は、プリスティン構造と空孔含有構造について図3に示されている。中性状態のみを考慮している。各種の役割を明確にするために、原子投影 DOS(PDOS)は図 S4-S6に示されている。すべての化合物において、下部伝導帯は Pb 6p から、上部価電子帯はほぼ I 5p 状態と Pb 6s の小部分から構成されている[44, 45, 46]。MAPbI₃の場合、 V_I の形成は伝導帯近くにドナーレベルを生じさせ、正の電位は局所価電子帯の下方シフトをもたらす一方、 V_{Pb} と V_{MA} はアクセプター状態を形成し、それらの負の電位は価電子帯の局所上方シフトをもたらす。 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る。水和化合物でも同様の特性が観察される。1つの相違点は、 V_I によって生成されたn型ドナーレベルが、水分子の存在により、バンドギャップ内でより深いことである。水分子の電子状態は、MAPbI₃·H₂O (MAPbI₃·H₂O)において、約-2 (-3) eVで I 5p と、約-4 (-5) eVで MA 状態と重なり、水と PbI₆の I 原子および MA 部分との間の水素結合相互作用を通じて相互作用する。空孔欠陥 V_I または V_{Pb} が形成されるとき、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研究するために、図4に電子密度差 $\{v^*\}$ をプロットします。MAPbI₃{ v^* }の場合、 $\{v^*\}$ 欠陥の周りで電荷が枯渇し、 $\{v^*\}$ と $\{v^*\}$ の周りで電荷が蓄積します。これは予想通りです。水性相が形成されると、水分子が（正の点欠陥の場合）電子を供与するか、（負の欠陥の場合）受け入れることができるため、電荷交換の程度が減少し、ショットキー型欠陥の水による安定化を示しています。水がない場合、 $\{v^*\}$ 、 $\{v^*\}$ および $\{v^*\}$ は $\{v^*\}$ 1、 $\{v^*\}$ 1および $\{v^*\}$ 2の電荷状態で、広いフェルミエネルギー範囲にわたって最も安定です。しかし、水性化合物の場合、これらの欠陥は水による静電安定化を交換し、代替電荷状態を開き、深いレベルの生成につながり、非放射プロセスを強化し、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ります。

要約すると、ヨウ化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 MAPbI₃·H₂O および MAPbI₃·H₂O の欠陥プロセスを調査しました。様々な電荷状態を持つ V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb} 、 V_{MAI} および 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、および電子電荷密度差を提示して、以下の結論を導き出しました。個々の空孔点欠陥からの V_{PbI_2} の形成は自発的であり、水和時のIイオン移動の運動障壁が大幅に低下するため、この形成を防ぐために V_I の濃度を低減する必要があります。

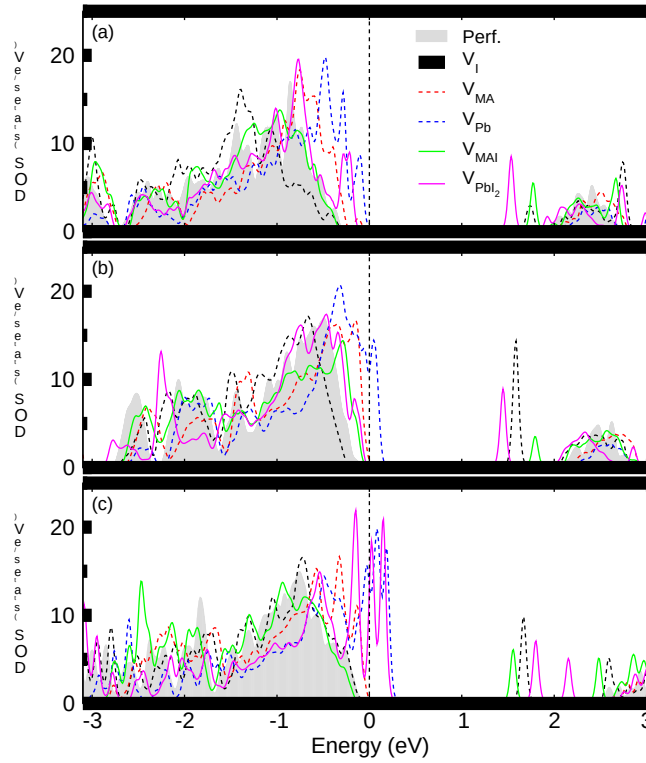


図3：完全および空孔含有(a) MAPbI_3 、(b)水間挿相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および(c)一水和物相 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の電子状態密度。欠陥から遠く離れた Pb の半芯5d レベルを参照として使用し、完全相の VBM をゼロに設定し、点線の垂直線で示されている。

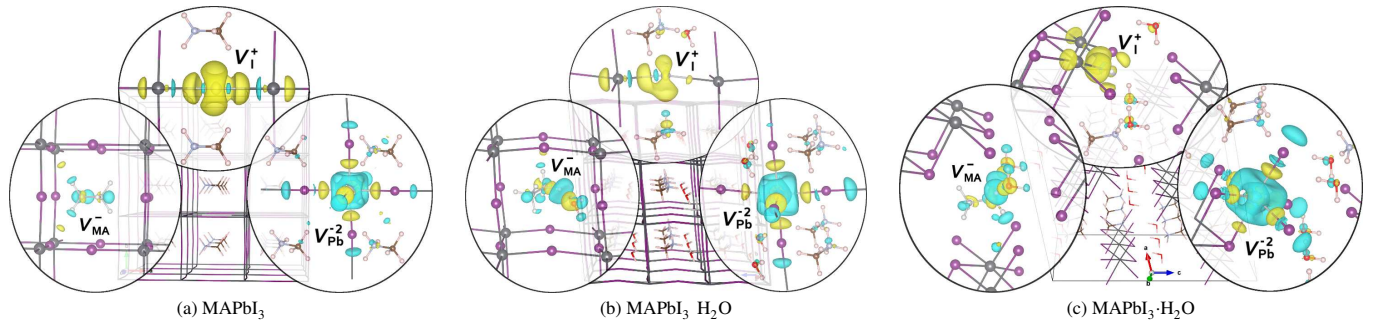


図4：空孔点欠陥 V_I^+ 、 V_{MA}^- 、 V_{Pb}^{2-} の形成時の電子電荷密度差の等値面プロット (a) MAPbI_3 、(b) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および (c) $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、値 $0.0025 |e|/\text{\AA}^3$ 。黄色（青色）は電荷枯渇（蓄積）を表す。

I-rich 条件を課すことで実現できます。含水化合物では、個々の点欠陥 V_I と 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 MAI ではなく I_2 または CH_3NH_2 または HI が形成される可能性があります。バルク MAPbI_3 とは異なり、すべての空孔欠陥は水分子との静電相互作用から生じる含水化合物に深い遷移準位を生成します。水がハライドペロブスカイトの性能と安定性に及ぼす悪影響を克服するために、成長およびアニーリング中のハライド化学ポテンシャルなどの処理条件を制御することが、デバイスの物理的封装に加えて重要になります。

計算方法

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を用いて計算される[47, 40, 48]、

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

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(マイナス符号)または追加された(プラス符号) 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、単極子近似で $E_{\text{corr}} = \alpha q^2 / \epsilon L$ により計算できる帯電スーパーセルの全エネルギーの誤差に対する補正であり、 α はマデルング定数、 ϵ は静的誘電率、 L は格子定数である[49, 40]。密度汎関数摂動論を用いて、 MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の等方性静的誘電率を23.55、25.88、および16.30として計算した。 E_F はフェルミエネルギーであり、価電子帯を基準として表現される： $E_F = \epsilon_{\text{VBM}} + \Delta_F + \Delta V$ 、ここで ϵ_{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を無視した。自己相互作用とスピン軌道結合は含まれていない。これらは、未処理および水和 MAPbI_3 化合物の欠陥物理の比較に影響を与えることは予想されず、したがって水和時の分解メカニズムについての結論を導くが、定量的な欠陥分光法には重要である[50]。

化学ポテンシャルは成長条件に依存し、I-rich または I-poor 条件の間で変動する可能性があります。I-rich 条件は正方晶系固体形態（空間群 $Cmca$ ）のヨウ素前駆体に対応し、したがってヨウ素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以下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)と(3)は実際の合成反応に対応しているが、式(4)は理論的参照としてのみ機能する。式(3)から、ヨウ素欠乏条件 $\mu_I^{\text{poor}} \approx 1/2(E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{Pb}}^{\text{rich}})$ を特定した。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} は菱面体相(空間群 $P3m1$)のバルク PbI_2 を指す[46]。また、Pb 欠乏条件は $\mu_{\text{Pb}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{PbI}_2} - 2\mu_{\text{I}}^{\text{rich}}$ である。次に、式(2)と(4)を用いて、MA 欠乏および過剰条件 $\mu_{\text{MA}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{I}}^{\text{rich}}$ および $\mu_{\text{MA}}^{\text{rich}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_{\text{I}}^{\text{poor}}$ を確立した。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ず、 $\mu_{\text{MAI}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2}$ および $\mu_{\text{PbI}_2} \approx E_{\text{PbI}_2}$ である。

MAPbI_3 に対して疑似立方単位胞を採用し、空孔を含む MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_3\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に対してそれぞれ $(3 \times 3 \times 3)$ および $(2 \times 3 \times 2)$ スーパーセルを使用した。DFT 全エネルギーは Quantum ESPRESSO コード[51]を用いて計算され、コードで提供される超ソフト疑似ポテンシャルと Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交換相関汎関数[52]に van der Waals (vdW)エネルギーを vdW-DF-OB86[53]の形式で加えた。スカラー相対論的効果を含めた。平面波カットオフエネルギーは40 Ry であり、空孔を含むスーパーセルの構造緩和に対して Γ 点を、DOS 計算に対して $2 \times 2 \times 2$ 特殊 k 点を、すべての配置に対して使用した。各配置のすべての原子位置は、原子上の力が 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 で見つけることができます。

注記

著者らは競合する経済的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, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *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, Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells, *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の進歩: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, Making and Breaking of Lead Halide Perovskites, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 330–338.
- [7] W. Huang, J. S. Manser, P. V. Kamat, S. Ptasinska, Evolution of Chemical Composition, Morphology, and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite under Ambient Conditions, *Chem. Mater.* 28 (2016) 303–311.
- [8] J. Huang, S. Tan, P. D. Lund, H. Zhou, Impact of H_2O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *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, Study on the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid Solar Cells, *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ライド $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の加水分解の調査, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21976.
- [14] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, T. L. Kelly, 制御された湿度環境における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化速度と機構の調査: その場技術を用いた研究, *ACS Nano* 9 (2015) 1955–1963.
- [15] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, P. V. Kamat, 加湿空気への制御された曝露時の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの励起状態の変換と光電変換効率, *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, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ フィルム、単結晶、および太陽電池における可逆的水和, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3397–3407.
- [17] F. Hao, C. C. Stoumpos, Z. Liu, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, ガス固体界面での制御可能なペロブスカイト結晶化: 正孔輸送層なし太陽電池における10%を超える定常電力変換効率, *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, 湿潤空気中の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 システム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, 湿潤空気への曝露時の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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, カーボンサンドイッチ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, リチウムイオン内包フラーレン(Li-IC60)ドーパントを含む安定なペロブスカイト太陽電池の抗酸化特性, *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、および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, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの極めて遅い光伝導応答:動作条件下での構造変化の示唆, *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. Azpiroz, 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ペロブスカイトにおける水の挿入層形成と水和が化学分解とイオン輸送に及ぼす影響, *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ペロブスカイトにおける荷電点欠陥の自己調節機構, *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, ハロゲン化物に依存する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:理論的観点, *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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化の解明:第一原理研究, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3289–3295.
- [36] A. Poglitsch, D. Weber, メチルアンモニウムトリハロゲノブレンバート(II)における動的無秩序のミリ波分光法による観察, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6383–6378.
- [37] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. D. Pumpo, T. C. Hansen, ペロブスカイト太陽電池メチルアンモニウム鉛ヨウ化物の100～352 K 間における完全な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, 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の9%を超える効率, *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) $\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})$ から(CH_3NH_3) PbI_3 ペロブスカイトへの固体変換, *Chem. Commun.* 51 (2015) 11290–11292.
- [40] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C. G. V. de Walle, 固体中の点欠陥に関する第一原理計算, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 253–305.
- [41] H.-S. Ko, J. W. Lee, N.-G. Park, 高相対湿度下で調製した15.76%効率ペロブスカイト太陽電池; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の2段階成膜における PbI_2 形態の重要性, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1382.
- [42] T. Supasai, et.al, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層の適度な加熱中に形成される $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ パッシベーション界面, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 183906.
- [43] L. Wang, et.al, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト薄膜のフェムト秒時間分解過渡吸収分光法: 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疑似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した混合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ペロブスカイトのハロゲン組成が構造的、電子のおよび光学の特性に及ぼす影響, *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, 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 *ab initio* 計算による解明, *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, *ab initio* 計算における周期的境界条件, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014.
- [50] M. H. Du, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の固有欠陥の密度汎関数計算: スピン軌道相互作用と自己相互作用誤差の影響, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1461–1466.
- [51] P. Giannozzi and S. Baroni and N. Bonini and M. Calandra and R. Car, *et al.*, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *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.