

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重要な役割

桂潤赫^a、柳哲俊^{*a}、鄭雲基^a、陳悦^b、アロン・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

要旨

湿潤条件下におけるヨウ化メチルアンモニウム鉛 (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り続けている。我々は、第一原理熱力学フレームワーク内で、水がインターカレートし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調査する。I リッチおよびI プア条件下における、異なる電荷状態を持つ孤立した欠陥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され得るが、MAI 空孔複合体は水和化合物中では形成されにくいことが判明した。水和相における空孔は深い電荷遷移準位を生成し、水分への曝露によるハロゲン化物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しいメカニズムを支持している。

メチルアンモニウム鉛ヨウ化物 (CH₃NH₃PbI₃ または MAPbI₃) をベースとする低コストのペロブスカイト太陽電池 (PSC) は急速に進化しており、2009年には4%未満だった電力変換効率 (PCE) が、近年では22%以上に達するという記録を打ち立てています[1]。しかし、PSC には、外部要因と内部要因の両方による劣化しやすいという重大な問題があり、依然として屋外設置を妨げています[3, 4, 5]。特に、水分にさらされると MAPbI₃ が容易に分解することが、PSC 劣化の主要な外部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%) 下で数日以内に90%近く低下しますが[9]、高湿度条件下では MAPbI₃ は数時間で MAI、PbI₂、HI に分解する可能性があります[10]。

この現象の化学的説明として、当初は MAPbI₃ の加水分解が主なメカニズムとして示唆され、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要な原因として提案された[11, 12, 13]。しかし、その後すぐに、MAPbI₃ が中程度の湿度 (RH ≤ 60%) では一水和物相 MAPbI₃·H₂O に、高湿度 (RH ≥ 80%) では二水和物相 (MA)₂PbI₆·2H₂O に容易に変化することが実証された。これは、MAPbI₃ の水分を介した分解プロセスの初期段階であり、乾燥処理によって元に戻ることができる[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⁺ カチオン間の水素結合相互作用が水和によって弱まることで説明できる[22, 23, 24]。MA⁺ は容易に拡散して PbI₆ 八面体から分離し、MAPbI₃ の急速な分解を引き起こす。空孔を介した MA⁺ 移動の活性化障壁は、MAPbI₃ では1.18 eV から、水が挿入された相では0.38 eV に、一水和物相では1.14 eV に減少することが確認された[25, 26, 27, 28]。MAPbX₃ (X = I, Br, Cl) における固有の点欠陥に関する理論的研究はいくつかあるものの[29, 30, 31, 32, 33]、水和物相における点欠陥は未解明のままである。

本稿では、水が層間に入り込んだ MAPbI₃ (以下、MAPbI₃·H₂O と表記) および一水和相 MAPbI₃·H₂O 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査する。水が層間に入り込んだ MAPbI₃·H₂O は、ペロブスカイト表面への水の挿入 (0.27 eV [34] または 0.31 eV [35]) およびバルク結晶内での水分子の拡散 (0.28 eV [28]) の活性化エネルギーが比較的低いため、水和相への移行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)

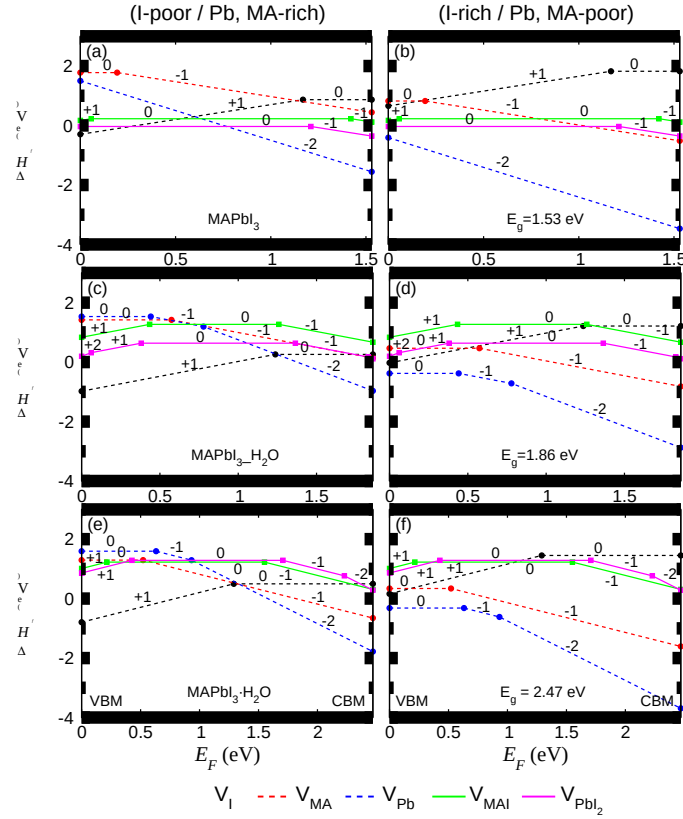


図1：I 欠乏 (Pb、MA リッチ) 条件 (左パネル) および I リッチ (Pb、MA 欠乏) 条件 (右パネル) における、(a)/(b)立方晶 MAPbI₃、(c)/(d)水挿入相 MAPbI₃·H₂O、および(e)/(f)一水和物相 MAPbI₃·H₂O における、フェルミ準位 (E_F) の関数としての空孔点欠陥および対欠陥の形成エンタルピー。 E_F は、価電子帯最大値 (VBM、0 eV に設定) から伝導帯最小値 (CBM) までのバンドギャップ (E_g) 内で変化する。

*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ます。水による静電安定化は、欠陥クラスター化、ひいては湿潤環境におけるペロブスカイトの安定性に重要な役割を果たすことがわかっています。

最初の段階では、純粋な MAPbI₃、水がインターカレートされた MAPbI₃·H₂O、および一水和物 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、実験値の6.32–6.33 Å [36, 37]と1.50 eV [38]とよく一致した。MAPbI₃·H₂O の場合、巨大な PbI₆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セルは、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を持つ MAPbI₃·H₂O の初期構造[39]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[39]とよく一致した。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、一水和物相の以前の 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)と MAPbI₃·H₂O (405原子) の ($3 \times 3 \times 3$) 超格子を構築し、MAPbI₃·H₂O (360原子) の ($2 \times 3 \times 2$) 超格子を空孔欠陥の有無にかかわらず構築し、固定された格子定数で原子緩和を実行しました (図 S1-S3参照)。孤立した空孔点 (V_I 、 V_{MA} 、 V_{Pb}) と対欠陥 (V_{MAI} 、 V_{PbI_2}) が作成されました。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、さまざまな電荷状態が考慮されました。図1は、I 不足 (Pb リッチおよび MA リッチ) および I リッチ (Pb 不足および MA 不足) 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します。

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、さらに含水化合物の場合には-1の電荷状態(V_{Pb}^{-1})と中性状態(V_{Pb}^0)が、Iリッチ条件下でのフェルミ準位(E_F)の全範囲で最も低い生成エネルギーを持つ。一方、I不足成長の場合、電荷状態+1 (V_I^{+1})のヨウ素空孔は E_F の下部で最も低い生成エネルギーを持ち、 V_{Pb}^{-2} は E_F の上部範囲で最も低い生成エネルギーを持つ。MAPbI₃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わずかな数値的な違いがあることに注意されたい。

I-poor 条件下では、中性状態の MA 空孔(V_{MAI}^0)と電荷状態-1 (V_{MAI}^{-1})は、MAPbI₃および MAPbI₃·H₂O における V_{Pb} および V_I よりも通常高い形成エネルギーを持つが、MAPbI₃·H₂O の場合には中間の値が見られる。

補償された部分ショットキー型凝集体と見なせる空孔対欠陥について、様々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]と定義されるものとして計算した。表1に、 V_{Pb}^0 と V_{PbI}^0 (の中性対の生成エネルギーと結合エネルギーをまとめる (電荷を帯びた対の E_b については、表 S1) を参照)。MAPbI₃ の場合、 V_{MAI}^0 の生成エネルギーは0.23 eV であり、Kim らによって報告された1.80 eV よりもはるかに低い[30]。彼らが行ったように、MAI 固体ではなく MAI 分子を使用すると、より良い一致で1.98 eV になる。 V_{PbI}^0 の生成エネルギーは-0.03 eV であり、Kim らによって報告された0.03 eV よりもわずかに低い[30]。これはおそらく異なる結晶格子によるものである。一般に、水和化合物におけるこれらの複雑な欠陥の生成エネルギーは、純粋な MAPbI₃ におけるそれらよりも高い。

すべての化合物における V_{PbI}^0 の形成は、その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 (それらが主要な欠陥である)、その後、それらの間の相互作用が、水和化合物であるかどうかにかかわらず、 V_{PbI}^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吸着は、空孔を介したIイオン移動の活性化障壁を低減し[28]、その結果、 V_{PbI}^0 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く (低く) (それらの濃度は逆の特徴を持つ)、したがって、Iリッチ条件下では V_{PbI}^0 形成の反応速度が低くなる可能性がある (PbI_2^+ イオン移動は非常に困難である)。実験的には、Iリッチ条件は、溶液中に I_2 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]のように、MAI 濃度に対する PbI_2 濃度を増加させることで、反応の化学平衡の観点から MAPbI₃ の分解による V_{PbI}^0 の形成を効果的に抑制でき、さらに、不動態化する MAPbI₃/PbI₂ 界面の形成[42, 43]も、 V_{PbI}^0 形成の順方向反応を防ぐために PbI_2 過剰環境を提供する。驚くべきことに、水和化合物中の V_{MAI}^0 の結合エネルギーは負であるが、元のペロブスカイトでは正である。これは、水和化合物では、化学分解中に MAI 以外の HI、CH₃NH₂、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レベル $\varepsilon(q_1/q_2)$ を導き出しました。図2は、MAPbI₃·H₂O と MAPbI₃·H₂O の相対的なバンドアライメントと、MAPbI₃ に対する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抽出し、価電子帯最大値 (VBM) が低い値に、伝導帯最小値 (CBM) が高い値にシフトし、その結果、バンドギャップが元の状態から水が挿入された状態、そして一水和状態へと変化します。MAPbI₃ の場合、すべての空孔欠陥は浅い遷移レベルを持っていますが、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につながることが明らかです。具体的には、MAPbI₃ の場合、 V_I と V_{MAI} は、CBM と VBM の近くにそれぞれ遷移レベル $\varepsilon(1+/0)$ と $\varepsilon(0/1-)$ を持つため、浅いドナーとアクセプターです。含水化合物の場合、遷移レベルはバンドギャップ領域の深い位置にあります、 V_{MAI} 遷移レベル

表1: MAPbI₃、MAPbI₃·H₂O、MAPbI₃·H₂O におけるショットキー型空孔ペア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		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

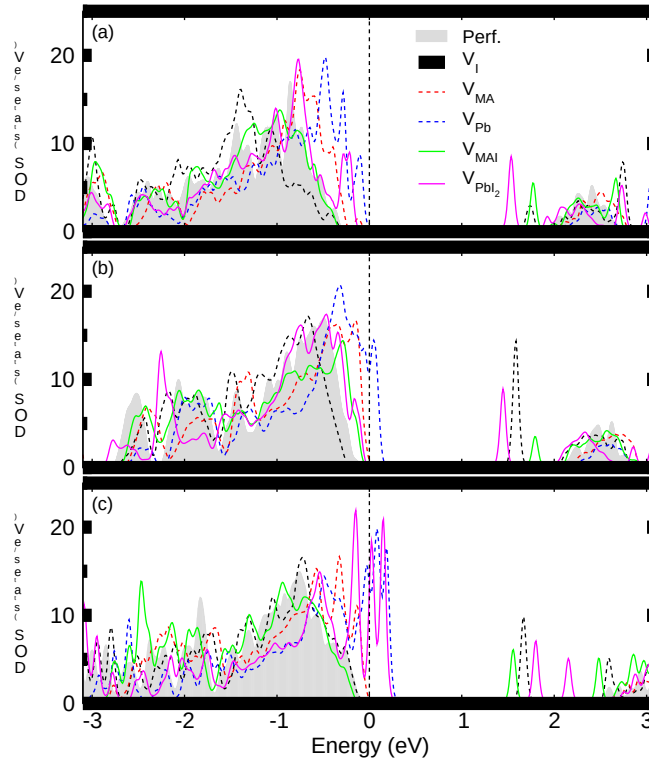


図3：完全な MAPbI_3 、(b)水が挿入された相 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、および(c)一水和物相 $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ における電子状態密度。欠陥から遠く離れた Pb の半中心5d 準位を参照として、完全相の VBM をゼロに設定し、点線の垂直線で示している。

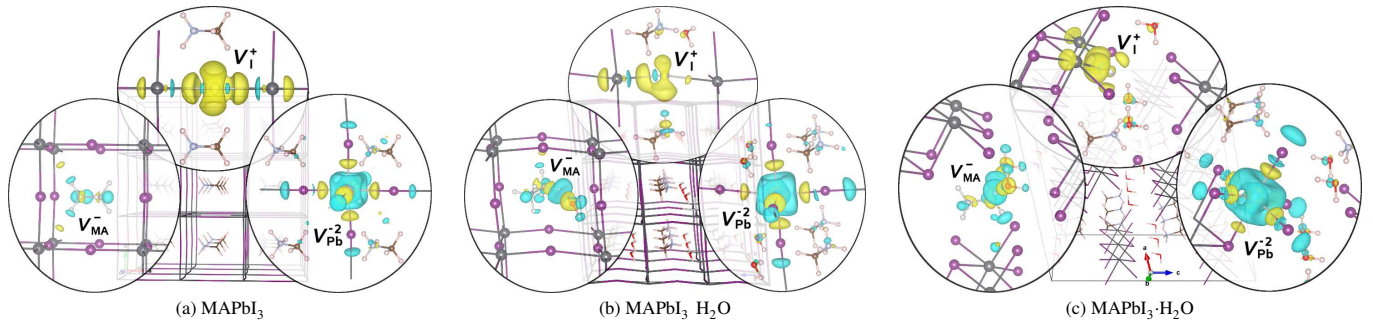


図4：(a) MAPbI_3 、(b) $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、(c) $\text{MAPbI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ における空孔点欠陥 V_I^+ 、 V_{MA}^- 、 V_{Pb}^{2-} 形成時の電子電荷密度差の等値面プロット。値は $0.0025 |e|/\text{\AA}^3$ 。黄色（青色）は電荷の枯渇（蓄積）を表す。

I リッチな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 MAI ではなく I_2 または CH_3NH_2 または HI が形成される。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に起因する含水化合物中に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ためには、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となる。

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、大正準表現 [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 を含む超格子と完全結晶超格子の全エネルギーであり、 n_i と μ_i は、除去された（マイナス記号）または追加された（プラス記号） 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、モノポール近似において $E_{\text{corr}} = \alpha q^2 / \epsilon L$ で計算できる、帯電した超格子の全エネルギーの誤差に対する補正であり、ここで 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 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の等方性静的誘電率をそれぞれ23.55、25.88、16.30と計算した。 E_F は価電子帯を基準としたフェルミエネルギーであり、 $E_F = \epsilon_{\text{VBM}} + \Delta_F + \Delta V$ と表される。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メントである。本研究では、大きな超格子サイズでは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た。自己相互作用とスピン軌道結合は含まれていないが、これらは純粋な MAPbI_3 化合物と水和した MAPbI_3 化合物の欠陥物理学の比較に影響を与え、それによって水和時の分解メカニズムに関する結論を導き出すとは予想されないが、定量的な欠陥分光法には重要となるだろう[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プア条件のいずれかになり得る。Iリッチ条件は斜方晶系固体（空間群 $Cmca$ ）のヨウ素前駆体に相当し、したがってヨウ素化学ポテンシャルの上限は $\mu_I^{\text{rich}} = E_{\text{I(orth)}}$ である。合成方程式は化学ポテンシャルを以下のように制約する。

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

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

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

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} は菱面体晶相（空間群 $P3m1$ ）のバルク PbI_2 を指す[46]。また、Pb 不足条件 $\mu_{\text{Pb}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{PbI}_2} - 2\mu_I^{\text{rich}}$ も特定した。次に、式 (2) と (4) を用いて、MA 不足条件 $\mu_{\text{MA}}^{\text{poor}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_I^{\text{rich}}$ と MA 過剰条件 $\mu_{\text{MA}}^{\text{rich}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2} - \mu_I^{\text{poor}}$ を確立した。空孔対欠陥の場合、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。 $\mu_{\text{MAI}} \approx E_{\text{MAPbI}_3} - E_{\text{PbI}_2}$ と $\mu_{\text{PbI}_2} \approx E_{\text{PbI}_2}$ 。

MAPbI_3 には擬立方晶単位セルを、空孔を含む 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 $(2 \times 3 \times 2)$ 超格子セルを採用した。DFT 全エネルギーは、Quantum ESPRESSO コード[51]を用いて、コードに付属のウルトラソフト擬ポテンシャルと、van der Waals (vdW) エネルギーを vdW-DF-OB86[53]の形式で加えた Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交換相関汎関数[52]を用いて計算した。スカラー相対論的效果を含めた。すべての配置について、平面波カットオフエネルギー40 Ry と、空孔を含む超格子の構造緩和には Γ 点、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、原子にかかる力が 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 で確認できます。

ノート

著者らは、競合する経済的利害関係がないことを宣言します。

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, Stability of perovskite solar cells, *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, Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 323–356.
- [5] B. Li, Y. Li, C. Zheng, D. Gao, W. Huang, Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches, *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, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *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, Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells, *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, Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Humidity Environment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21976.
- [14] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, T. L. Kelly, Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques, *ACS Nano* 9 (2015) 1955–1963.
- [15] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, P. V. Kamat, Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air, *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, Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3397–3407.
- [17] F. Hao, C. C. Stoumpos, Z. Liu, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Controllable Perovskite Crystallization at a Gas-Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%, *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, Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the $\text{PbI}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{I-H}_2\text{O}$ System, *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, Degradation mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite materials upon exposure to humid air, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 115501.
- [20] N. Ahn, I. Jeon, J. Yoon, E. I. Kauppinen, Y. Matsuo, S. Maruyama, M. Choi, Carbon-Sandwiched perovskite solar cell, *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, Lithium-Ion Endohedral Fullerene (Li-IC60) Dopants in Stable Perovskite Solar Cells induce anti-oxidation, *Angew. Chem., Int. Ed.* (2018) DOI: 10.1002/anie.201800816.
- [22] L. Zhang, P. H.-L. Sit, Ab Initio Study of Interaction of Water, Hydroxyl Radicals, and Hydroxide Ions with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Surfaces, *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, The Raman Spectrum of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment, *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, Extremely Slow Photo-conductivity Response of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions, *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, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7497.
- [26] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 10048–10051.
- [27] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. de Angelis, Defects Migration in Methylammonium Lead Iodide and their Role in Perovskite Solar Cells Operation, *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, Influence of water intercalation and hydration on chemical decomposition and ion transport in methylammonium lead halide perovskites, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) DOI: 10.1039/c7ta09112e.
- [29] A. Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong, S.-H. Wei, Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 1791–1794.
- [30] J. Kim, S.-H. Lee, J. H. Lee, K.-H. Hong, The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1312–1317.

- [31] A. Buin, R. Comin, J. Xu, A. H. Ip, E. H. Sargent, Halide-Dependent Electronic Structure of Organolead Perovskite Materials, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4405.
- [32] W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 063903.
- [33] M. H. Du, Efficient carrier transport in halide perovskites: Theoretical perspectives, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9091–9098.
- [34] N. Z. Koocher, D. Saldana-Greco, F. Wang, S. Liu, A. M. Rappe, Polarization Dependence of Water Adsorption to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (001) Surfaces, *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, Uncovering the Veil of the Degradation in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ upon Humidity Exposure: A First-Principles Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3289–3295.
- [36] A. Poglitsch, D. Weber, Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (ii) observed by millimeter-wave spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6383–6378.
- [37] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. D. Pumpo, T. C. Hansen, Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K, *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, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 591.
- [39] G. H. Imler, X. Li, B. Xu, G. E. Dobereiner, H.-L. Dai, Y. Rao, B. B. Wayland, Solid state transformation of the crystalline monohydrate (CH_3NH_3) $\text{PbI}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ to the (CH_3NH_3) PbI_3 perovskite, *Chem. Commun.* 51 (2015) 11290–11292.
- [40] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C. G. V. de Walle, First-principles calculations for point defects in solids, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 253–305.
- [41] H.-S. Ko, J. W. Lee, N.-G. Park, 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity; Importance of PbI_2 morphology in two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1382.
- [42] T. Supasai, et.al, Formation of a passivating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ interface during moderate heating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 183906.
- [43] L. Wang, et.al, Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films: Evidence for Passivation Effect of PbI_2 , *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 12205–12208.
- [44] C.-J. Yu, U.-G. Jong, M.-H. Ri, G.-C. Ri, Y.-H. Pae, Electronic structure and photo absorption property of pseudo-cubic perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=I, Br) including van der Waals interaction, *J. Mat. Sci.* 51 (2016) 9849–9854.
- [45] U.-G. Jong, C.-J. Yu, J.-S. Ri, N.-H. Kim, G.-C. Ri, Influence of halide composition on the structural, electronic, and optical properties of mixed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskites calculated using the virtual crystal approximation method, *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, Revealing the stability and efficiency enhancement in mixed halide perovskites $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ with ab initio calculations, *J. Power Sources* 350 (2017) 65–72.
- [47] S. B. Zhang, J. E. Northrup, Chemical Potential Dependence of Defect Formation Energies in GaAs: Application to Ga Self-Diffusion, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2399.
- [48] Y. Kumagai, F. Oba, Electrostatics-based finite-size corrections for first-principles point defect calculations, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 195205.
- [49] G. Makov, M. C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014.
- [50] M. H. Du, Density Functional Calculations of Native Defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Effects of Spin-Orbit Coupling and Self-Interaction Error, *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.