

ペロブスカイト結晶薄膜と安定性

Thin Films of Perovskite Crystals and Stabilities

奥 健夫^{*}, 奥村 吏来, 小野 伊織, 榎本 彩佑, 鈴木 厚志

1. はじめに

様々なハライドペロブスカイト化合物は、エネルギーギャップの値を制御しながら簡易な薄膜製造法で合成でき、高い光電変換効率を示す有機・無機複合太陽電池材料として、世界中で注目されている¹⁾。

代表的なペロブスカイト結晶として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) の原子配列モデルを図 1(a) に示す。 MAPbI_3 については、 57°C 以下では立方晶から正方晶へ構造相転移し、室温では正方晶が安定相とされている。この立方晶相については、 CH_3NH_3 及び I の原子配置についていくつかの構造モデルがあり²⁾、Si のように厳密に局所的立方対称性を満たす原子配列にはなっておらず、室温以上での CH_3NH_3 の回転運動等を考慮することで「平均的な立方晶構造」が保持されている。

図 1(b) は 50% 存在確率を示す原子変位パラメータ (異方性温度因子) を表示した図である²⁾。 CH_3NH_3 に加えてヨウ素 (I) について大きな原子変位が見られ、実際の I 位置が理想的な Wyckoff 位置から変位している。温度が 57°C 以下の室温になると、I 位置が確定し結晶の対称性が下がり構造相転移し、正方晶となる。以下に特徴をまとめる。

①元素置換可：混晶が可能な不定比化合物である。

②構造多様性：金属ハロゲン八面体構造の配列が、通常の 3 次元構造から 2, 1, 0 次元へ変化したり、八面体構造の規則配列によるダブルペロブスカイトなど多彩な構造をとる²⁾。

③電子状態： MAPbI_3 は直接遷移型バンド構造を有し高効率光電変換に有利であり、元素置換によるバンドギャップ制御も可能である。

④欠陥寛容性：通常の Si 結晶などと比較すると、 $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$ や I など多少の欠陥が生じて、 Pb^{2+} と Pb^{4+} の電荷自由度による電荷補償の可能性や、室温での MA、ハロゲンイオンの拡散係数が大きいことから、結晶構造と物性のある程度維持できる。

このような特徴を活用し、短期間で膨大な太陽電池材料研究が行われてきている中で、二つの大きな課題がある。①結晶の劣化： MAPbI_3 は大気中で不安定で $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$ が脱離し PbI_2 が生成する³⁾。そのため、結晶構造安定化がペロブスカイト太陽電池の最重要課題となっている。現在ではデバイスの封止が必須で、Si 太陽電池よりも高コストとなる。 O_2 や H_2O とも反応し、光照射下での TiO_2 界面におけるペロブスカイト相の分解や⁴⁾、大気圧下での PbI_2 形成速度についても報告されている⁵⁾。

②RoHS2 指令に抵触：多くのペロブスカイト太陽電池では有毒な Pb が使用され、今後 Pb 低減化が必要となることが予測され、Pb フリーペロブスカイト結晶の研究も多数行われている。

MAPbI_3 の不安定性の原因が MA 脱離にある以上、MA 脱離を抑制してペロブスカイト結晶自体を安定化させることが最優先課題であり、耐久性を獲得する本質的解決となる。また第二の方法として、ペロブスカイト結晶薄膜の微細構造制御もしくは薄膜表面の原子レベル修飾で MA 脱離を抑制すると

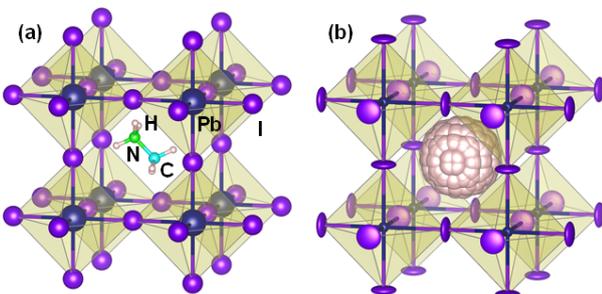


図 1 MAPbI_3 の (a) 構造モデルと (b) 原子変位図

^{*} 滋賀県立大学 e-mail: oku@mat.usp.ac.jp

いう手法も考えられる。本研究では特に、Pb 低減による電子構造最適化や大気中形成可能で非封止下でも安定なペロブスカイト光電変換素子作製を目指している。

2. 結晶構造制御による安定化

2.1 アルカリ元素・Cu 共置換による安定化

ペロブスカイト結晶自体の安定化として、1 価の陽イオンであるアルカリ元素で、 CH_3NH_3 を置換する方法が予測できる。MA のように揮発せず安定化が予測されるアルカリ金属である Cs, Rb などが期待され、事実これらを用いたペロブスカイト結晶が多数報告されている。

ここで結晶構造の安定性と歪みを簡易的に予測できる許容因子 (トレランスファクター, t) を考えると、 t が 1 に近いほど幾何学的に立方晶ペロブスカイト構造に近づく。MAPbI₃ の t は、0.91 程度で立方晶と正方晶の両方の構造をとりやすい²⁾。一方、アルカリ金属である Cs, Rb 等はイオン半径が MA と比較してかなり小さいため、 t がさらに小さくなり、立方晶ペロブスカイト構造を維持しにくくなる。Cs より大きいイオン半径をもつアルカリ元素であるフランシウム (Fr) で形成する方法も考えられるが、Fr 自体が希少放射性物質であるため、実用的観点からは現実的ではない。

別の方法として、MA に加えて、Pb を同時に置換すれば、ある程度安定なペロブスカイト結晶が得られることが予測できる。例えば MA 置換元素として Cs, Rb, K, Na を導入すると同時に、銅 (Cu) を 2 価金属イオンサイトに導入する試みが、第一原理計算と光電変換デバイス作製実験により調べられ⁶⁾、特に Rb-Na-Cu の共添加により大気中非封止で 1 年間の長期安定性が得られている⁷⁾。

2.2 有機分子・Cu 共置換による安定化

t を 1 に近づけるためには、アルカリ元素の代わりに MA よりイオン半径の大きい有機分子を組み込むことで、立方晶ペロブスカイト構造を形成しやすいことが予測される。ここでは銅 (Cu) と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ (EA) の共添加の例を示す。

図 2(a), (b) は、第一原理計算により得られた $\text{MA}_{0.875}\text{EA}_{0.125}\text{PbI}_3$ および $\text{MA}_{0.875}\text{EA}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$ ペロブスカイト結晶のバンド構造および部分状態密度 (PDOS) の計算結果を示している⁸⁾。計算した PDOS から、有機カチオン EA に含まれる元素の軌道のエネルギーレベルは、バンドギャップから離れた位置でエネルギー的に孤立しているため、A サイト

トカチオンは電荷移動に直接的な影響を及ぼさないと予測される。一方で、価電子帯と伝導帯ではそれぞれ、Pb-p 軌道と I-p 軌道が支配的であるため、I-p 軌道から Pb-p 軌道への電子励起が起こることによりキャリアが生成される。Pb の一部を Cu で置換すると、禁制帯領域に Cu-d 軌道のエネルギーレベルが形成する。この深い準位が再結合中心として働き、生成キャリアの消失を引き起こす可能性がある。また、Pb サイトの Cu 置換はバンドギャップの値を低下させ、キャリア有効質量比はわずかに増加する。

図 2(c) は、Cu および EA を添加したペロブスカイト結晶薄膜の X 線回折パターンを示している。Pb 位置への Cu 添加により結晶子サイズは増大する傾向にあり、特に Cu 2% 添加したデバイスは、最も大きな結晶子サイズと優れたセル特性を示した⁸⁾。少量の Cu 添加により格子定数の値が増加したのは、結晶格子に Cu^{2+} が組み込まれた際のヤーン・テラー効果による格子歪みに起因すると考えられる。12.5% CuBr_2 を添加すると、イオン半径が小さな Br が I 位置を占有し格子定数が減少する。

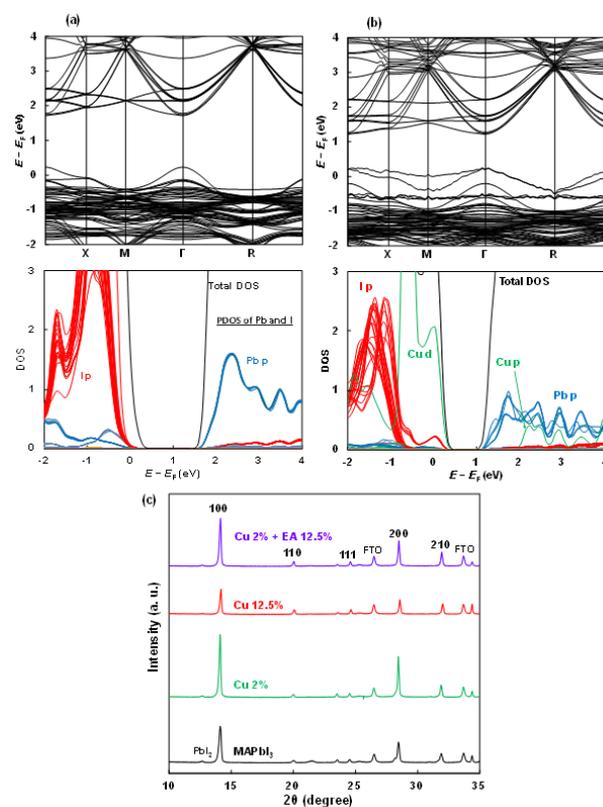


図 2 (a)EA および (b)EA・Cu 共添加ペロブスカイト結晶のバンド構造および部分状態密度、(c)Cu・EA 共添加ペロブスカイト薄膜の X 線回折パターン

2.3 Ge 添加による $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ の安定化

t 値の観点から, MA を他の有機分子カチオンで置換し MA フリー化する方法があり, 代表例として MA よりイオン半径の大きい $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ (FA) を導入した $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) がある.

t は 1 に近い値を示し²⁾, 幾何学的観点からは構造歪みが少ない, MAPbI₃ よりも安定な構造の有効候補となる. 実際には, 光学活性な立方晶 α -FAPbI₃ 相, 光学的に不活性な六方晶 δ -FAPbI₃ 相や 1 次元構造 (1D) 相が存在し, δ 相が熱力学的に安定であるため, α 相から δ 相へ構造相転移してしまう点が大きな課題である.

α 相安定化の方法として, 図 3(a) の X 線回折パターンに示すように銅 (Cu) やゲルマニウム (Ge) を添加することで, δ 相や 1D 相を抑制する方法が見いだされている⁹⁾. 構造安定化させるために若干 Cs を加えた標準デバイスの $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ には, α 相に加えて PbI₂ や 1D 相も析出している. Cu を 2%

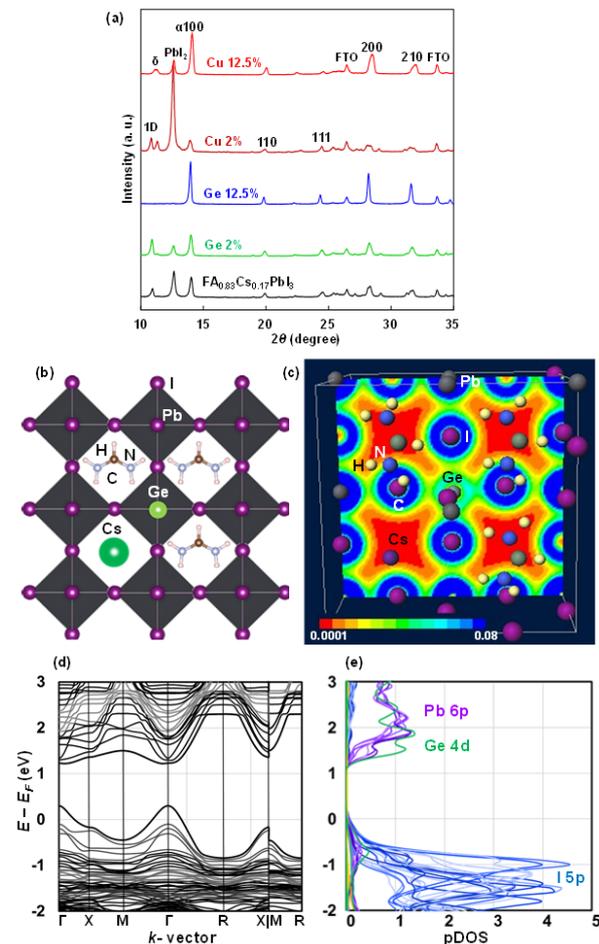


図 3 (a) Ge, Cu 添加 FAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池の X 線回折パターン, Ge 添加 FA (Cs)PbI₃ ペロブスカイトの (b) 構造モデル, (c) 電子密度分布, (d) バンド構造, (e) 部分状態密度

添加すると不純物相の析出が増加し δ 相のピークが出現したものの, 12.5% 添加すると逆に α 相が増加した. 一方, Ge を 2% 添加すると PbI₂ が減少し, 12.5% 添加すると不純物相が消え α 相が増加した. Cu^{2+} と Cu^{1+} の電荷自由度はあるが, MA 欠陥の電荷補償は困難であり, 一方の Ge^{2+} と Ge^{4+} では電荷自由度による MA 欠陥の電荷補償が予測され α 相が安定化する可能性がある.

図 3(b) は $\text{FA}_{0.875}\text{Cs}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}\text{I}_3$ の構造モデルで, 第一原理計算による電子密度分布, バンド構造, 部分状態密度を図 3(c)-(e) に示す. 電子密度分布から Ge 周りの電子が非局在化しており, Ge-I 間で電荷移動の可能性を示唆する. バンド構造ではバンドギャップが形成され, 部分状態密度から価電子帯上端付近では I-5p 軌道が支配的であり, 伝導帯下端付近では Pb-6p 軌道と Ge-4p 軌道が支配的である. このことから, I-5p 軌道から Ge-4p 軌道と Pb-6p 軌道間で光励起することが予測される.

2.4 FAPbI₃ の Cu 置換による安定化の可能性

前節では Cu 添加濃度によっては α 相が一部安定化する可能性が示唆された. ここではさらに, Cu 導入による安定化の可能性を示す.

図 4(a) に, $\text{FA}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{PbI}_3$ ペロブスカイト結晶の第一原理バンド構造計算結果を示す¹⁰⁾. 図 4(b) は, 1 セル当たりの全エネルギー値を示しており, 基準の組成である FAPbI₃ の全エネルギーを 0 とし, 他の組成の全エネルギーは相対値として表している. FA を Cu で置換した場合のみ, 全エネルギー値が減少する. 実際にアルカリ金属の代わりに Cu^{1+} を FA サイトに導入した場合, X 線回折で α

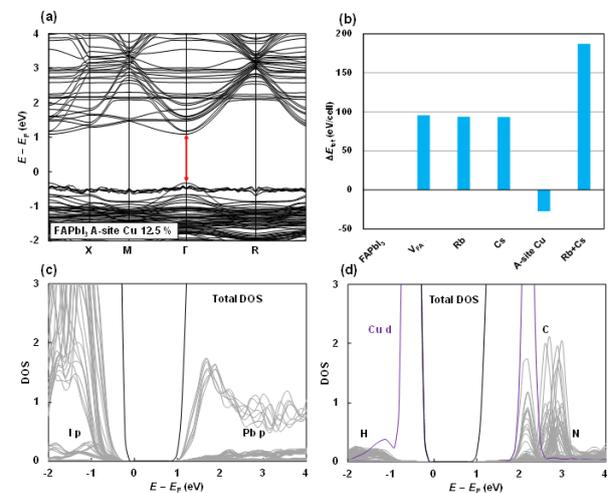


図 4 $\text{FA}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{PbI}_3$ の (a) バンド構造, (b) 全エネルギー, (c, d) PbI₆ 八面体および Pb (Cu) の部分状態密度

相の形成が確認された¹⁰⁾。MA 欠陥が生じてても Cu^{1+} と Cu^{2+} の電荷自由度があるため、電荷補償による安定化の可能性がある。計算された PDOS から (図 4(c, d)), 価電子帯と伝導帯ではそれぞれ, I-p 軌道あるいは Pb-p 軌道が支配的であり, Cu-d 軌道のエネルギーレベルは価電子帯上端より僅かにエネルギーが低い位置に形成される。

表 1 は, FAPbI_3 の FA サイトへ, 欠陥 (V_{FA}), Rb, Cs, Cu を導入した際の各物性値である¹⁰⁾。これらの導入によりバンドギャップが変化したことから, FA カチオンの置換によりペロブスカイト結晶のバンドギャップを制御できる可能性が示唆された。 Cu^{1+} 導入により正孔有効質量比はほぼ同じ値を維持している。Born-Oppenheimer 分子動力学計算による自己拡散係数も最小となり, 原子移動が抑制され安定性を維持できる可能性が示唆された。

2.5 EA・GA 共添加効果

他にも $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ (GA) と EA による MA の部分置換による効果が調べられている¹¹⁾。図 5(a) は, MAPbI_3 に EA と GA を 12.5% 共添加した構造モデルで, 図 5(b) および (c) には, 第一原理計算により求めたバンド構造および部分状態密度を示す。伝導帯下端付近で Pb の 6p 軌道, 価電子帯上端付近では, I の 5p 軌道が広く分布し, Pb-I 間での光励起が予測される。GA・EA 共添加で, エネルギーギャップは 0.03 eV 低下, 全エネルギーが -3496 eV から -3583 eV へ低下した。

図 5(d) は, 作製時と 12 ヶ月大気中保管した後の X 線回折結果である。一般的には経時変化で MA 脱離により格子定数が減少するケースが多い。ここでは, 巨大有機分子である EA・GA 共添加により, 経時変化で 100 反射強度と格子定数が増大した。光電変換パラメータは作製直後と比較すると, 12 ヶ月後に上昇し, 室内光を模擬した白色 LED 光照射下でも, 標準系に対して高い変換効率を得られ

表 1 各構造モデルに基づく全エネルギー, バンドギャップ, ホールの有効質量比, 自己拡散係数

Model	E_{tot} (eV cell ⁻¹)	E_{g} (eV)	m_{h}^*/m_0	D (10 ⁻⁴ cm ² s ⁻¹)
FAPbI ₃	-3744	1.383	0.166	1.01
V _{FA}	-3648	1.424	0.169	1.09
Rb	-3650	1.368	0.170	1.14
Cs	-3650	1.389	0.168	1.14
Cu (A-site)	-3771	1.415	0.171	0.68

ており¹¹⁾, IoT 機器への応用も期待される。

3. 微細構造制御による安定化

3.1 (100) 高配向結晶膜と擬立方晶

第 1 節で, MAPbI_3 は室温で正方晶構造が安定相であることを述べた。実際には, 140°C 以上で熱処理し, 室温まで冷却する過程が早い場合, 下地の TiO_2 多孔質構造膜中に立方晶構造が固定化され, 構造対称性は立方晶からわずかに低下しているものの, 格子定数はほぼ $a = b = c$ の立方晶様の「擬立方晶 (psuedo-cubic)」²⁾ になっていることが多く, その場合, 本稿では立方晶として指数付けしている。

薄膜中のペロブスカイト結晶粒の配向性を評価する指標として, ここでは立方晶の 100 反射と 210 反射強度の比率 (I_{100}/I_{210}) を用いている。200 反射も強度は大きい, 100 と等価な面であるため, 210 ピークを使用している。結晶粒が全く配向しないランダム配向の場合, MAPbI_3 結晶構造モデルに基づいて計算した X 線回折強度比から, $I_{100}/I_{210} = 2.08$ 程度となる。この I_{100}/I_{210} 値が大きくなることは, 導電性 FTO 基板に対して (100) 面平行に配列しているペロブスカイト結晶粒の割合が増加することを意味する。通常の作製法では, 図 6(a) に示すように $I_{100}/I_{210} = 2.8$ 程度で, ペロブスカイト結晶がほぼランダム配向した薄膜になる。一方, 高温エアブロー法は¹²⁾, 薄膜の結晶成長に大きな影響を与え, 図 6(b) に示すように, 100, 200 反射強度のみが

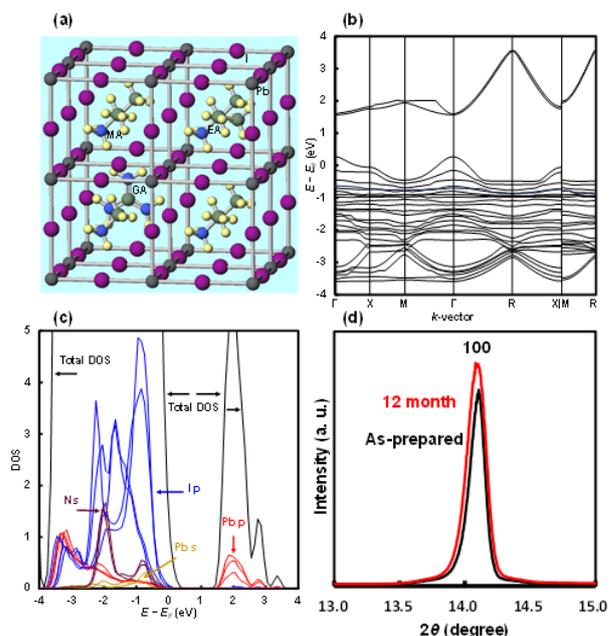


図 5 GA・EA 共添加 MAPbI_3 の (a) 構造モデル, (b) バンド構造, (c) 状態密度, (d) 100 反射の経時変化

100 倍以上も増大し, 110, 111 反射, FTO 基板や Au 電極などの他のピークもほぼ見えなくなり, $I_{100}/I_{210} = 3600$ と極度に (100) 高配向した準単結晶的な薄膜構造となる²⁾. このように高配向化した薄膜 (図 6(c)) では, キャリア移動を阻害する結晶粒界が減少し短絡電流密度が上昇し, 光電変換効率が 8% から 14% まで向上した.

結晶粒成長の駆動力は, 粒界における欠陥により生じた粒界エネルギーである. MAPbI₃ 中では, 特に Pb が安定で拡散の活性化エネルギーが大きく移動しにくいいため, 粒界エネルギーは結晶粒表面での MA, I の拡散によって生じると考えられる. 結晶粒界エネルギーはスカラー量で, ベクトル量をもつ界面張力と同じ次元を有し, $\Delta G_v = 2E_b V_m/D$ で記される. ここで ΔG_v , E_b , D , V_m は, ギブズ自由エネルギー, 粒界エネルギー, 粒径, モル体積であり, CH₃NH₃PbI₃ が PbI₂ と CH₃NH₃I に分解するとき, ΔG は 10.2 (kJ mol⁻¹) と計算される¹³⁾. FTO 基板に平行な面内のペロブスカイト結晶粒径が 5 μ m 程度とすると, 粒界エネルギーは 170 J \cdot m⁻² 程度と見積もられる. 一方 X 線回折測定より, この薄膜の FTO 基板に垂直な方向の結晶子サイズは 50 nm 程度であるので, 粒界エネルギーは 1.7 J \cdot m⁻² 程度と見積もられる²⁾. 実際には, ペロブスカイト結晶粒の表面から MA だけが分解し, E_b の値はそれより小さくなると考えられる.

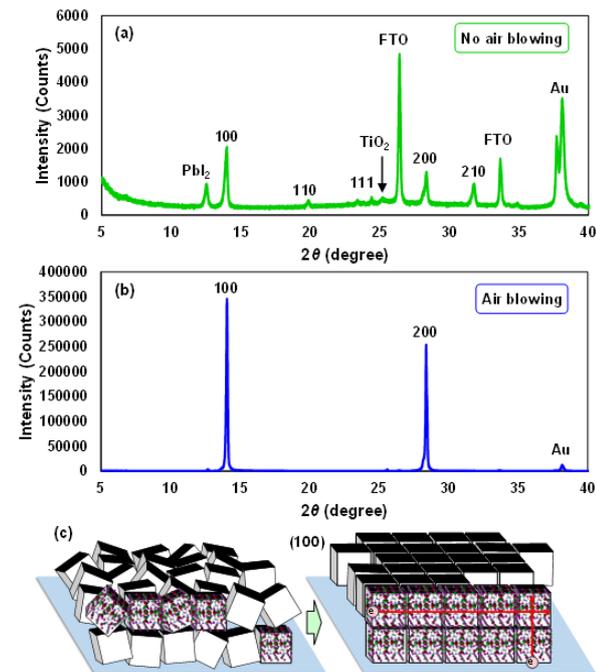


図 6 (a) エアブローなし, (b) 高温エアブロー導入した MAPbI₃ デバイスの X 線回折パターン, (c) (100) 高配向模式図

単結晶 MAPbI₃ の立方晶相から正方晶相への相転移温度は 57°C 程度で室温にかなり近い. そのため, 60°C 以上で熱処理した多孔質 TiO₂ 中の薄膜状 MAPbI₃ 結晶を室温まで急冷すると, 高温相である立方晶構造が凍結される場合がある. これは結晶粒界エネルギーによる束縛エネルギーにより, 立方晶構造が維持されているとも考えられる.

ペロブスカイト薄膜結晶中の原子配列を決定した例として, リートベルト解析による原子座標, 占有率決定がある²⁾. この手法は, 結晶粒に配向性がなくランダム配向の場合にのみ限定され, 高配向膜には適用できないので注意する必要がある.

3.2 表面修飾による安定化

MAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池は, 通常, 100°C 程度の温度で, 不活性ガス中で製造される. ペロブスカイト結晶表面近傍で MA⁺ 脱離が生じると, 電荷補償のため MA 欠陥を埋めようとする他の位置にいる MA への駆動力がはたらく可能性があり, デバイス製造後のペロブスカイト結晶の構造不安定性のために, 光電変換特性が大きく低下するという問題がある.

この問題解決のために, ペロブスカイト表面を他の物質で修飾することにより, MA 脱離を抑制し安定性を確保するという方法がある. ここでは, ポリシランを導入し, 200°C 程度の高温で, かつ大気中エアブローで MAPbI₃ デバイスを作製することで, グローブボックスを使用せず製造工程を大幅に簡略化すると共に, 太陽電池特性の安定化を図った.

具体的には, ポリシラン化合物であるデカフェニルシクロペンタシラン (DPPS・大阪ガスケミカル株式会社提供) を導入することで, ペロブスカイト表面を DPPS 被覆したペロブスカイト太陽電池を作製した. 通常, 200°C の高温熱処理ではペロブスカイト結晶が分解してしまうが, DPPS は 300°C まで大気中で安定で, さらに一部のポリシランはホール輸送能力も有するため¹⁴⁾, 200°C で高温安定相である立方晶ペロブスカイトを緻密に形成し, 光電変換特性の向上と大気中安定化を同時に達成した¹⁵⁾.

図 7(a) に示すように, クロロベンゼン (CB) のみの表面処理後 190°C で熱処理したデバイスは光電変換効率も低く, 経時変化でさらに低下する. 一方, CB に DPPS を添加した CB + DPPS 処理後, 220°C で作製したデバイスは経時変化でも高い安定性を示している. また, CB + DPPS 処理後, 190°C 熱処理をしたデバイスでは, 250 日後に光電変換効率が上昇した. 特に顕著な例として, 図 7(b) に示すよ

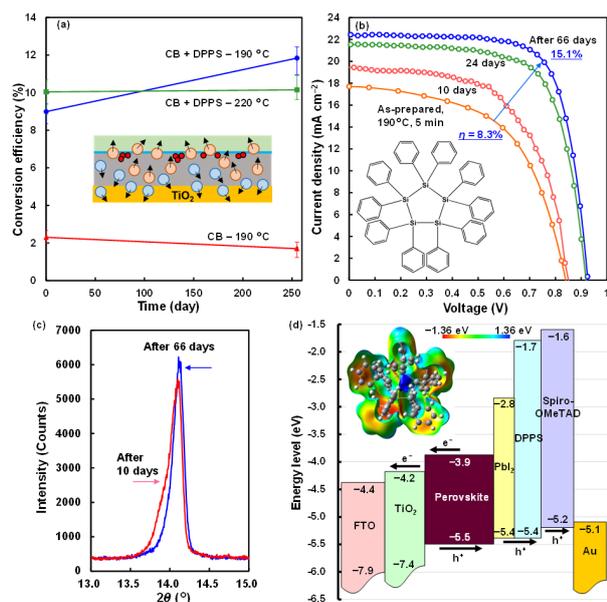


図7 (a) 変換効率の経時変化, (b) MAPbI₃ デバイスの電流密度 - 電圧特性, (c) 100 反射の経時変化, (d) エネルギーレベル図と DPPS の電荷密度分布

うに、作製直後は 8.3% の光電変換効率が、66 日後に 15.1% まで上昇した¹⁵⁾。図 7(c) に示すように、66 日後に、結晶子サイズも 486 から 617 Å まで増加している。このように発電効率の上昇は、高温熱処理後の室温時効による結晶成長で説明できる。

X 線回折などの結果より、ペロブスカイト / DPPS 界面において、熱処理もしくは経時変化での MA 脱離による極薄の PbI₂ 層が形成していると推察された。図 7(d) のエネルギーレベル図にあるように、PbI₂ 層はエネルギーギャップ 2.3 – 2.6 eV の p 型半導体もしくはホール輸送層として機能する可能性がある⁵⁾。MAPbI₃ 中の MA⁺、I⁻、Pb²⁺ のイオン移動の活性化エネルギーは、それぞれ 0.84, 0.58, 2.31 eV である¹⁶⁾。Pb²⁺ 移動の活性化エネルギーは、他のイオンよりも高く、形成した PbI₂ 層はペロブスカイト表面近傍に形成していると考えられる。またポリシランである DPPS 層そのものも、ホール輸送層として機能していると考えられる¹⁵⁾。

4. おわりに

ペロブスカイト結晶薄膜の安定化と Pb 低減という課題について、ペロブスカイト結晶自体の電子構造を制御しながら安定化させつつ、結晶薄膜の大気中微細構造制御・表面修飾で MA 脱離を抑制する手法について述べた。これらの方法が確立されれば、ペロブスカイト太陽電池の特性が安定化すると共に、低価格化にも大きく寄与することが期待される。

謝辞

本稿で紹介した内容の一部は、滋賀県立大学 大石雄也氏、田口雅也氏、北川楓氏、上岡直樹氏、岸本拓氏、大阪ガスケミカル株式会社 大北正信氏、福西佐季子氏、立川友晴氏、長谷川智也氏、その他多くの方々との共同研究によるもので、深く感謝申し上げます。また、本稿で紹介したデータの一部は、JSPS 科研費 21K04809 によるもので当該研究に対する助成に対して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 宮坂力, ペロブスカイト半導体の光電変換における高電圧・高効率化の材料開発, 応用物理 90, 662 (2021) DOI : 10.11470/oubutsu.90.11_662.
- 2) T. Oku, Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells, Rev. Adv. Mater. Sci. 59, 264–305 (2020) DOI : 10.1515/rams-2020-0015.
- 3) E. J. J.-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga, L. K. Ono, and Y. Qi, Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis, Energy Environ. Sci. 9, 3406 (2016) DOI : 10.1039/c6ee02016j.
- 4) S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, J. Phys. Chem. C 118, 16995–17000 (2014) DOI : 10.1021/jp500449z.
- 5) N. Ueoka and T. Oku, Stability characterization of PbI₂-added CH₃NH₃PbI₃ - xCl_x photovoltaic devices, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 44443–44451 (2018) DOI : 10.1021/acsami.8b16029.
- 6) N. Ueoka and T. Oku, Effects of co-addition of sodium chloride and copper (II) bromide to mixed-cation mixed-halide perovskite photovoltaic devices ACS Applied Energy Materials 3, 7272–7283 (2020) DOI : 10.1021/acsaem.0c00182.
- 7) N. Ueoka, T. Oku, and A. Suzuki, Effects of doping with Na, K, Rb, and formamidinium cations on (CH₃NH₃)_{0.99}Rb_{0.01}Pb_{0.99}Cu_{0.01}I_{3-x} (Cl, Br)_x perovskite photovoltaic cells, AIP Advances 10, 125023 (2020) DOI : 10.1063/5.0029162.

- 8) R. Okumura, T. Oku, A. Suzuki, S. Fukunishi, T. Tachikawa, and T. Hasegawa, First-principles calculation analysis and photovoltaic properties of Cu compound added perovskite solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SK1029 (2023) DOI : 10.35848/1347-4065/accaef.
- 9) A. Enomoto, A. Suzuki, T. Oku, S. Fukunishi, T. Tachikawa, T. Hasegawa, First-principles calculations and device characterizations of formamidinium cesium lead triiodide perovskite crystals stabilized by germanium or copper, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, SK1015 (2023) DOI : 10.35848/1347-4065/acc6d8.
- 10) R. Okumura, T. Oku, A. Suzuki, Effects of alkali metals or Cu^+ addition to α -FAPbI₃ perovskite crystals on electronic structures and photovoltaic properties, *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 02SP21 (2024) DOI : 10.35848/1347-4065/ad0dbc.
- 11) I. Ono, T. Oku, A. Suzuki, S. Fukunishi, T. Tachikawa, and T. Hasegawa, Effects of ethylammonium and rubidium addition to guanidinium-based $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite photovoltaic devices prepared at 190°C in ambient air, *Mater. Today Commun.* 38, 107623 (2024) . DOI : 10.1016/j.mtcomm.2023.107623.
- 12) T. Oku, Y. Ohishi and N. Ueoka, Highly (100)-oriented $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Cl) perovskite solar cells prepared with NH_4Cl using an air blow method, *RSC Adv.* 8, 10389–10395 (2018) DOI : 10.1039/c7ra13582c.
- 13) I. L. Ivanov, A. S. Steparuk, M. S. Bolyachkina, D. S. Tsvetkov, A. P. Safronov, and A. Y. Zuev. Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides. *J. Chem. Thermodynamics* 116, 253–258 (2018) DOI : 10.1016/j.jct.2017.09.026.
- 14) T. Oku, J. Nakagawa, M. Iwase, A. Kawashima, K. Yoshida, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Tokumitsu, M. Yamada, and M. Nakamura, Microstructures and photovoltaic properties of polysilane-based solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 04CR07 (2013) . DOI : 10.7567/JJAP.52.04CR07.
- 15) T. Oku, M. Taguchi, A. Suzuki, K. Kitagawa, Y.

Asakawa, S. Yoshida , M. Okita , S. Minami, S. Fukunishi, and T. Tachikawa, Effects of polysilane addition to chlorobenzene and high temperature annealing on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite photovoltaic devices, *Coatings* 11, 665 (2021) DOI : 10.3390/coatings11060665.

- 16) C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes,; B. C. O' Regan, A. Walsh, and M. S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 6, 7497 (2015) DOI : 10.1038/ncomms8497.

著者略歴



奥 健夫 (おく たけお)

1992年東北大学博士課程修了後、京都大学助手、 Lund大学研究員、大阪大学助教授、ケンブリッジ大学客員研究員、2007年滋賀県立大学教授。



奥村 吏来 (おくむら りく)

2024年滋賀県立大学大学院工学研究科博士前期課程修了予定。ペロブスカイト太陽電池材料研究に従事。



小野伊織 (おの いおり)

2023年滋賀県立大学大学院工学研究科博士前期課程修了後、滋賀県立大学工学部特任研究員。ペロブスカイト太陽電池材料研究に従事。



榎本彩佑 (えのもと あゆ)

2024年滋賀県立大学大学院工学研究科博士前期課程修了予定。ペロブスカイト太陽電池材料研究に従事。



鈴木厚志 (すずき あつし)

1995年総合研究大学院大学数物科学研究科博士後期課程修了。2019年より滋賀県立大学工学部講師。専門：ペロブスカイト材料、第一原理計算。