

錫系ペロブスカイト太陽電池の高効率化と  
その応用に関する基礎検討

菊池 創太

電気通信大学大学院 情報理工学研究科 基盤理工学専攻  
博士(工学)の学位申請論文

2024 年 6 月

錫系ペロブスカイト太陽電池の高効率化と  
その応用に関する基礎検討

博士論文審査委員会

主査 沈 青 教授

副査 奥野 剛史 教授

委員 平野 誉 教授

委員 曾我部 東馬 准教授

委員 早瀬 修二 特任教授

著作権所有者

菊池 創太

2024年6月

# Abstract

Title: Basic study of tin-based perovskite solar cells for efficiency-enhancement and their applications

Name: Sota Kikuchi

The goal of Tin perovskite solar cell research is to provide Pb free-cylindrical solar cells with high efficiency and high stability. The objective of this study is to show the direction to Tin perovskite solar cells with high efficiency and effectiveness of cylindrical solar cells in advance. The efficiency of the lead perovskite solar cell (Pb-PVK-PV) is now 26.1 %. However, the use of lead in the perovskite layer has raised concerns about lead toxicity on the human body and the environment. Among lead-free perovskite materials, tin (Sn) has attracted relatively more attention as an alternative to Pb-PVK. However, the efficiency of the Sn-PVK-PV was not as high as that of the Pb-PVK-PV.

The first part deals with the efficiency enhancement of the tin-perovskite solar cells by decreasing  $\text{Sn}^{4+}$  (impurities in Tin perovskite layer) on the top of the perovskite layer, where  $\text{Sn}^{4+}$  is concentrated. The  $\text{Sn}^{4+}$  was reduced to  $\text{Sn}^{2+}$  by  $\text{PhSiH}_3$  passivation. The efficiency was improved from 3.65 % to 5.50 %.

The next part deals with modularization of p-i-n structure perovskite solar cells using a solvent. PVK layer were separated using solvent-assisted mechanical scribing and connected in series to fabricate a PVK-PV module. The contact resistance of cell-to-cell when connected in series was reduced removing the material residue with a solvent.

The last part deals with the effectiveness of the cylindrical solar cell in the agriphotovoltaics field. Since large size perovskite solar cells are not ready, the cylindrical solar cells with amorphous silicon solar cells were employed. It was shown that qing-geng-cais grow much better after the cylindrical solar modules were set on the agricultural land of qing-geng-cais. It was shown that cylindrical solar cells with Pb free perovskite layer gives new application field.

# 和文概要

論文題目：錫系ペロブスカイト太陽電池の高効率化とその応用に関する基礎検討

氏名：菊池 創太

本論文では将来円筒形太陽電池の構成成分となる鉛フリー錫ペロブスカイト(Sn-PVK)の効率向上を検討した。表面に不純物である  $\text{Sn}^{4+}$  イオンが濃縮されることから、ペロブスカイト表面をケイ素系還元剤でパッシベーションする方法を見出した。また、ペロブスカイト太陽電池の素子分離と直列接続を行い、太陽電池モジュールを作製した。溶剤で材料の残渣を取り除くことで、セル間の接触抵抗が減少することを見出した。一方、ペロブスカイト円筒形太陽電池を農業用に展開するための予備実験としてアモルファスシリコン円筒形太陽電池を使ってその有用性を実証した。これらの技術は円筒形鉛フリーペロブスカイト太陽電池を完成するために重要な知見となる。

# 目次

|  |          |
|--|----------|
| <b>第1章 序論</b> .....                        | <b>1</b> |
| 1.1 研究背景.....                              | 1        |
| 1.1.1 ペロブスカイト太陽電池.....                     | 1        |
| 1.1.2 ペロブスカイト太陽電池のモジュール化.....              | 2        |
| 1.1.3 鉛フリーペロブスカイトと錫ペロブスカイト太陽電池.....        | 3        |
| 1.1.4 ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上.....               | 4        |
| 1.2 研究目的.....                              | 4        |
| 1.3 論文の構成.....                             | 4        |
| <b>第2章 ペロブスカイト太陽電池、および円筒形太陽電池の概要</b> ..... | <b>6</b> |
| 2.1 はじめに.....                              | 6        |
| 2.2 太陽電池の分類.....                           | 6        |
| 2.3 ペロブスカイト太陽電池の構造.....                    | 8        |
| 2.3.1 透明導電膜.....                           | 10       |
| 2.3.2 p型半導体層(ホール輸送層、HTL).....              | 10       |
| 2.3.3 ペロブスカイト層(光電変換層、PVK).....             | 11       |
| 2.3.4 n型半導体層(電子輸送層、ETL).....               | 13       |
| 2.3.5 バッファ層.....                           | 13       |
| 2.3.6 対向電極.....                            | 14       |
| 2.4 ペロブスカイト太陽電池の動作原理.....                  | 14       |
| 2.5 円筒形太陽電池.....                           | 16       |
| 2.5.1 太陽電池の封止.....                         | 16       |
| 2.5.2 円筒形太陽電池の用途.....                      | 18       |
| 2.6 各種測定機器と測定手法.....                       | 20       |
| 2.6.1 疑似太陽光の基準.....                        | 20       |
| 2.6.2 電流密度-電圧測定(J-V)測定.....                | 21       |
| 2.6.3 分光感度(IPCE)測定.....                    | 24       |
| 2.6.4 走査型電子顕微鏡(SEM).....                   | 25       |
| 2.6.5 X線回折測定(XRD).....                     | 26       |
| 2.6.6 X線光電子分光測定(XPS).....                  | 28       |
| 2.6.7 白色干渉顕微鏡.....                         | 29       |
| 2.6.8 フーリエ変換赤外分光法(FT-IR).....              | 30       |
| 2.5.9 紫外・可視分光測定(UV-vis).....               | 30       |
| 2.5.10 光電子収量分光法測定(PYS).....                | 31       |

|        |                        |    |
|--------|------------------------|----|
| 2.5.11 | ケルビンプローブ .....         | 32 |
| 2.5.12 | フォトルミネッセンス測定(PL) ..... | 33 |
| 2.5.13 | 接触角測定 .....            | 34 |
| 2.5.14 | 電気化学インピーダンス測定 .....    | 34 |
| 2.5.15 | 最大電力点追従制御(MPPT).....   | 35 |
| 2.5.16 | 箱ひげ図.....              | 36 |

### 第3章 Sn<sup>4+</sup>還元および疎水化に有効なフェニルシラン表面パッシベーションによる鉛フリー A<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub>Br ペロブスカイト太陽電池の高効率化.....37

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.1     | はじめに.....   | 37 |
| 3.2     | 実験項 .....   | 38 |
| 3.2.1   | デバイス構造.....   | 38 |
| 3.2.2   | 製膜方法.....   | 39 |
| 3.2.2.1 | スピンコート法.....  | 39 |
| 3.2.2.2 | 真空蒸着法.....  | 40 |
| 3.2.3   | 材料.....   | 41 |
| 3.2.4   | PhSiH <sub>3</sub> 溶液を用いた表面パッシベーションのメカニズム .....           | 42 |
| 3.2.5   | ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス .....                                  | 44 |
| 3.2.5.1 | 透明導電膜付基板.....   | 44 |
| 3.2.5.2 | p 型半導体層.....  | 44 |
| 3.2.5.3 | ペロブスカイト層 .....  | 45 |
| 3.2.5.4 | n 型半導体層.....  | 45 |
| 3.2.5.5 | 短絡防止層および対極.....   | 45 |
| 3.3     | 結果と考察 .....   | 46 |
| 3.3.1   | A <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> Br-PVK の XRD パターンと膜厚..... | 46 |
| 3.3.2   | SEM 画像 .....  | 48 |
| 3.3.3   | ペロブスカイト層の Sn3d ピーク評価.....                                 | 50 |
| 3.3.4   | Sn <sup>4+</sup> の還元メカニズムの検証.....                         | 51 |
| 3.3.5   | 太陽電池性能.....   | 55 |
| 3.3.6   | ペロブスカイト層のエネルギーダイアグラム .....                                | 59 |
| 3.3.7   | ペロブスカイト層/電子輸送層の界面の接触改善.....                               | 61 |
| 3.4     | まとめと今後の課題.....  | 63 |

### 第4章 溶剤を用いた素子分離によるペロブスカイト太陽電池のモジュール化 .....65

|       |           |    |
|-------|-----------|----|
| 4.1   | はじめに..... | 65 |
| 4.2   | 実験項 ..... | 67 |
| 4.2.1 | 材料.....   | 67 |

|              |                             |           |
|--------------|-----------------------------|-----------|
| 4.2.2        | ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス          | 67        |
| 4.2.2.1      | 透明導電膜付基板                    | 68        |
| 4.2.2.2      | p 型半導体層                     | 69        |
| 4.2.2.3      | ペロブスカイト層                    | 69        |
| 4.2.2.4      | n 型半導体層およびバッファ層             | 69        |
| 4.2.2.5      | 素子分離                        | 70        |
| 4.2.2.6      | 対抗電極                        | 71        |
| 4.3          | 結果と考察                       | 72        |
| 4.3.1        | 直列接続の確認                     | 72        |
| 4.3.2        | 溶剤アシストの有無による単セルの確認          | 75        |
| 4.3.3        | 作製したモジュールの評価                | 77        |
| 4.4          | まとめと今後の課題                   | 78        |
| <b>第 5 章</b> | <b>円筒形太陽電池を用いた野菜育成の実証実験</b> | <b>79</b> |
| 5.1          | はじめに                        | 79        |
| 5.2          | 実験項                         | 80        |
| 5.2.1        | 評価に使用した栽培区画と苗の設置            | 80        |
| 5.2.2        | 円筒形 PV の設置                  | 82        |
| 5.2.3        | 緑視率測定                       | 82        |
| 5.2.4        | 発電量の算出                      | 84        |
| 5.3          | 結果と考察                       | 84        |
| 5.3.1        | 苗の成長と緑視率の変化                 | 84        |
| 5.3.2        | 円筒形 PV の発電量                 | 87        |
| 5.4          | まとめと今後の課題                   | 90        |
| <b>第 6 章</b> | <b>結論</b>                   | <b>91</b> |
|              | 参考文献                        | 93        |
|              | 実績一覧                        | 108       |
|              | 学術論文                        | 108       |
|              | 謝辞                          | 109       |



# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

近年、石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料の使用に伴う、二酸化炭素の排出による地球温暖化の問題が世界規模の課題となっている。二酸化炭素は大気中の熱を吸収する性質のある温室効果ガスの一つであり、IPCC 第 6 次評価報告書によると温室効果ガス総排出量の 75 %を占める[1]。世界の平均気温は統計を開始した 1891 年以降、約 1 °C上昇しており、海面水位の上昇、動植物の生息域の変化、異常気象等により、食糧供給や居住環境に重大な影響を及ぼす懸念がある。このような背景の中、気候変動枠組条約に加盟する全 196 カ国全てが参加する枠組みとして、世界の平均気温上昇を産業革命以前と比べて 2 °Cより十分低く保ち、1.5 °C以内に抑える努力をするパリ協定が 2015 年に締結された[2]。この協定に基づき、日本では 2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルを目指すことを 2020 年に宣言した[3]。このことから、太陽光、風力、地熱、水力などの温室効果ガスを排出しない再生可能エネルギーが大きな注目を集めている。太陽光発電は太陽の光エネルギーを電気エネルギーに変換する発電方法であり、設置する地域に制限がない特長をもつ。太陽電池は光起電力を利用して発電する電力機器であり、太陽電池は使用する半導体材料によって分類されており、太陽電池市場の 8 割以上はシリコン系太陽電池を占める[4]。シリコン系太陽電池は光電変換効率と耐久性に優れる。しかしながら、材料であるシリコンは 99.99999999 % (イレブンナイン)と呼ばれる高い純度が必要であり、高純度シリコンの精製には 1000 °C以上の高温プロセスが必要であることから製造コストが高く、カーボンニュートラルに向けた太陽電池普及の障壁となる[5]。

### 1.1.1 ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は光電変換層にペロブスカイト結晶を用いた太陽電池の一種である。ペロブスカイト結晶はペロブスカイト(Perovskite、PVK、灰チタン石、 $\text{CaTiO}_3$ )と呼ばれる鉱物と同じ  $\text{ABX}_3$ (A サイト、B サイトは陽イオン、X サイトは陰イオン)に従った結晶構造をもつ材料を示す[6]。 $\text{BaTiO}_3$ 等に代表されるペロブスカイト酸化物は強誘電体、圧電体の挙動など物理的特性を示し[7][8]、これまでに圧電・集電セラミックスの材料として用いられてきた。一方、A サイトは有機カチオン、B サイトは金属カチオン、X サイトはハロゲン化物アニオンで構成された有機無機ハイブリッドペロブスカイトは光学および電子的特性を示すことが報告されており[9]-[11]、発光材料や光電変換材料として研究が行わ

れている。2009年、宮坂らによってヨウ化鉛メチルアンモニウム ( $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ) を、色素増感太陽電池の増感色素としたペロブスカイト太陽電池(PVK-PV)が発表された[12]。しかし、効率は3.81%と低く、電解液中のペロブスカイトの溶解により、性能が急速に低下する問題があった。2011年 Park らによって、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  ペロブスカイトナノ結晶を光吸収体として、Spiro-MeOTAD を正孔輸送層とした全固体のデバイス開発に成功し[13]、2012年には Snaith らによって効率10.9%のデバイスが開発された[14]。以後、ペロブスカイト太陽電池の研究開発の進展は著しく、2023年現在のペロブスカイト太陽電池は、単結晶シリコン太陽電池の変換効率( $\eta = 27.6\%$ )に近い、26.1%の変換効率を持つ、単セルのペロブスカイト太陽電池が中国科学技術大学(USTC)より報告されている[15]。また、ペロブスカイト太陽電池は塗布プロセスで作製でき、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の加熱で結晶を形成できる特長から、PETなどのプラスチック基板を用いた、フレキシブルで軽量の太陽電池デバイスやロール to ロールなどを用いた大量生産が可能であり、シリコン系に比べて製造コストを下げられるメリットをもつ。国内では、積水化学が30cm幅でのロール to ロールプロセスを構築し、屋外10年相当の耐久性を持つフレキシブルペロブスカイト太陽電池を2021年に発表し、2025年の事業化にむけた実証実験を進めている[16]。

### 1.1.2 ペロブスカイト太陽電池のモジュール化

ペロブスカイト太陽電池は実験室規模(活性領域  $\approx 0.1\text{ cm}^2$ )での電力変換効率はシリコン太陽電池に匹敵する。しかしながら、ペロブスカイト太陽電池の実用化の視点から、ペロブスカイト太陽電池のモジュール(PSM)化が求められている。PSMはミニモジュール( $< 200\text{ cm}^2$ )サブモジュール( $200\sim 800\text{ cm}^2$ )、小型モジュール( $800\sim 6500\text{ cm}^2$ )、標準モジュール( $6500\sim 14,000\text{ cm}^2$ )、大型モジュール( $>14,000\text{ cm}^2$ )として分類することができ[17]、モジュール製造には大面積基板への均一なペロブスカイト層の塗布と、素子分離によるセル間の直列接続が必要となる。ペロブスカイト層の塗布は実験室規模の単セル製造の場合、基板を回転させることで溶液を基板全体に広げ、薄膜を形成するスピコートが一般的に用いられるが、遠心力による半径方向の不均一性のため、大規模な製造には適さず[18][19]、スピコートによって製造できる太陽電池モジュールは通常  $100\text{ cm}^2$  未満である、ペロブスカイト層を均一に形成する技術にはブレードコート[20][21]、スロットダイコート[22][23]、スプレーコート[24][25]、インクジェット印刷[26]などが挙げられ、パナソニックは2023年にインクジェット印刷を用いて受光面積  $804\text{ cm}^2$ 、変換効率18.1%のモジュール効率を開発した[27]。また、東芝は2022年に独自のメニスカス塗布技術を用いて受光面積  $703\text{ cm}^2$  において変換効率16.6%の記録を持つフィルム型ペロブスカイト太陽電池を報告し、実験資材としての提供を進めている[28]。また、ペロブスカイト太陽電池を大面積化する場合、電極として使われる透明導電膜のシート抵抗が高いことから、面積の増加と共に、

直列抵抗が増加し効率低下を引き起こす[29]。このことから、大面積モジュールではセルごとに素子分離し、セル間の直列接続を行う必要がある[30]。素子分離には刃物で薄膜材料を剥離するメカニカルスクライビングとレーザーで材料を溶融、剥離させるレーザースクライビング[31]が挙げられる。しかしながら、両者とも素子分離の強弱によって基板に亀裂が生じる、また、ペロブスカイト層が残留し直列抵抗の増加の要因になるといった問題が生じることから、メカニカルスクライビングの場合、圧力、レーザースクライビングの場合、波長、出力、パルス幅の調整が必要となる。

### 1.1.3 鉛フリーペロブスカイトと錫ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は高い変換効率を持つが、ペロブスカイト結晶の材料に鉛が使用されていることから、鉛の毒性による人体や環境への影響が懸念されている。鉛はEUの法律であるの有毒物質制限(RoHS)指令に指定される特定有害物質であり、電気・電子機器における再大許容濃度は 0.1 wt.%と制限される[32]。また、酸性雨により電気製品の廃棄物などから鉛が溶出することが問題とされている[33]。このことから、鉛を含有しないペロブスカイト太陽電池(鉛フリーペロブスカイト太陽電池)が市場で求められており、研究が進められている。光電変換層として用いられる鉛フリーのペロブスカイト結晶には  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [34]、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [35]、 $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ [36]、 $\text{AgBi}_2\text{I}_7$ [37]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [38]のようなハロゲン化ビスマス化合物、 $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [39]などのハロゲン化アンチモン化合物、 $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$ [40]などのハロゲン化チタン化合物、 $\text{MA}_2\text{CuI}_4$ [41]などのハロゲン化銅化合物などが挙げられる。しかし、いずれも発電効率は5%に満たない。鉛ペロブスカイトの代替材料として比較的注目されている材料はスズ(Sn)である。スズは周期表の第14族に属し、鉛の上位に位置する元素であり、スズを用いたペロブスカイト結晶(Sn-PVK)は鉛ペロブスカイトと同様  $\text{ABX}_3$  で表され、A、B、Xはそれぞれ1価の陽イオン、 $\text{Sn}^{2+}$ 、ヨウ化物、臭化物などのハロゲン化物である。またSn-PVKのバンドギャップは1.40 eVとPV-PVKの1.55 eVに比べてShockley-Queisser 限界に近く、鉛ペロブスカイト太陽電池より理論効率は高いとされている[42][43]。しかしながら、Sn-PVK-PVの効率はPb-PVK-PVほど高くはなかった。低効率の理由の一つは、 $\text{Sn}^{2+}$ が酸化されてできた $\text{Sn}^{4+}$ の存在である[44][45]。Snは最外殻として5s軌道に2個、5p軌道に2個の電子を持つため、 $\text{Sn}^{4+}$ は $\text{Sn}^{2+}$ より安定である[46]。ペロブスカイト格子内で $\text{Sn}^{2+}$ が $\text{Sn}^{4+}$ に酸化されると、キャリア濃度が上昇し(自己ドーピングと呼ばれる)、その結果、効率が低下する。効率を高めるためには、まず $\text{Sn}^{4+}$ の濃度を下げることが必要である。

### 1.1.4 ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上

ペロブスカイト太陽電池を市場に参入させるには耐久性を向上させる必要があり、シリコン系太陽電池と競合するためには屋外条件で25年間使用できかつ同等の効率を持たなければならない[47]。また、国際電気標準会議(IEC 61215-2)および日本産業規格(JIS C 61215-2:2020)によると、湿度85%、温度85°Cの条件下で1000時間以上安定して使用できることが求められている[48]。ペロブスカイト結晶の劣化要因には湿気[49]、紫外線[50]、高温[51]、イオンマイグレーション[52]等が挙げられる。このことからペロブスカイト太陽電池の耐久性の向上に関する研究が注目されている。例を挙げると、混合陽イオン、混合ハロゲンによる結晶構造の安定化[53][54]、添加剤[55]、封止[56]等がある。2022年にはAzmiらが2D-ペロブスカイトパッシベーション層を導入することで、湿度85%、温度85°Cで1000時間以上経過しても初期値の95%以上の変換効率を維持したことが報告された[57]。また、当研究室では太陽電池をガラス管に封止する、円筒形太陽電池の研究が行われており、ペロブスカイト太陽電池を封止したデバイスでは温度22~30°C、相対湿度40~80%の実験室環境下で、4200時間まで初期値のほぼ100%の変換効率を維持し、6000時間まで初期値の90%の変換効率を維持したことが報告されており[58]、住宅・ビル等の建築物や農地といった実地試験による評価が求められている。

## 1.2 研究目的

ペロブスカイト太陽電池の実用化の視点から研究開発の比重は、大型モジュール化と耐久性向上に関する研究にシフトしている。基礎研究としては、鉛フリーペロブスカイト太陽電池として錫系ペロブスカイト太陽電池が注目されている。本論文では錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上指針の検討を目的とする。併せて、錫系ペロブスカイト太陽電池の形状として円筒形太陽電池(円筒形PV)を考えており、将来内部に大面積鉛フリーペロブスカイト太陽電池モジュールを設置した時の優位性の実証も目的とする。

## 1.3 論文の構成

本論文は全5章で構成される。

第1章では、研究背景としてペロブスカイト太陽電池の開発の歴史とペロブスカイト太陽電池のモジュール化、鉛フリー化、劣化防止における課題について触れ、本研究の目的を記

載した。

第 2 章では、ペロブスカイト太陽電池と円筒形太陽電池の構造と発電原理について述べた。また、本研究で用いた各種測定機器における原理と測定手法を記載した。

第 3 章では、鉛フリーのペロブスカイト/Si タンデム太陽電池の最上層に適用できる  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の効率向上を検討した。本研究では還元剤である  $\text{PhSiH}_3$  溶液を採用した。 $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  を  $\text{PhSiH}_3$  溶液で表面処理(パッシベーション)を行うことで錫ペロブスカイト表面の不純物である  $\text{Sn}^{4+}$  イオンの還元と PVK 層と電荷輸送層の接触改善による効率向上を検討した。

第 4 章では、大型モジュール製造時における薄膜材料の素子分離による透明導電膜と金属電極間の接触抵抗の対策として、溶剤アシストメカニカルスクライブを検討した。当手法を用いて素子分離を施すことで、薄膜材料の残渣を取り除いた。さらに、素子分離した箇所に電極を蒸着することで、セル間の直列接続を行い PVK-PV モジュールを作製した。

第 5 章では、ペロブスカイト円筒形太陽電池を農業用に展開するための予備実験としてアモルファスシリコン円筒形太陽電池を使ってその有用性を実証した。チンゲンサイの栽培区画へ円筒形 PV を短冊状に設置し、発電量測定を行った。併せて、チンゲンサイを撮影し、撮影画像から検出された緑視率の変化から、チンゲンサイの成長を測定した。

## 第2章 ペロブスカイト太陽電池、および円筒形太陽電池の概要

### 2.1 はじめに

本章では、ペロブスカイト太陽電池、および円筒形太陽電池の構成部材および動作原理、本研究で用いた各測定機器の動作原理および測定手法について記載する。

### 2.2 太陽電池の分類

太陽電池は光起電力を利用して発電する電力機器であり、太陽電池は使用する半導体材料によって有機系、化合物系、シリコン系に分類することができる。それぞれの太陽電池の特長を表(2.2.1)に示す。図 2.2.1 に各太陽電池の変換効率を示す[15]、したがって、ペロブスカイト太陽電池は製造が容易かつ効率が単結晶シリコンに近い点が優位性となる。

表(2.2.1) 太陽電池の特徴

| 種類             | 有機系                               | 化合物系                                  | シリコン系                                    |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|
| 膜厚             | 0.2~0.5 $\mu\text{m}$             | 2~10 $\mu\text{m}$                    | 200~300 $\mu\text{m}$                    |
| 製膜方法           | 溶液塗布                              | 蒸着、スパッタ                               | ウェハ(固体)加工                                |
| 加熱温度<br>(プロセス) | 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下<br>(焼成) | 500~800 $^{\circ}\text{C}$<br>(化合物生成) | 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上<br>(熔融、不純物除去) |
| 光吸収係数          | 高い                                | 高い                                    | 低い                                       |
| 耐熱性            | 低い                                | 高い                                    | 高い                                       |
| 半導体材料          | ペロブスカイト、<br>色素増感、<br>有機薄膜         | CIGS、<br>GaAs、<br>CdTe                | アモルファスシリコン、<br>単結晶シリコン、<br>多結晶シリコン       |

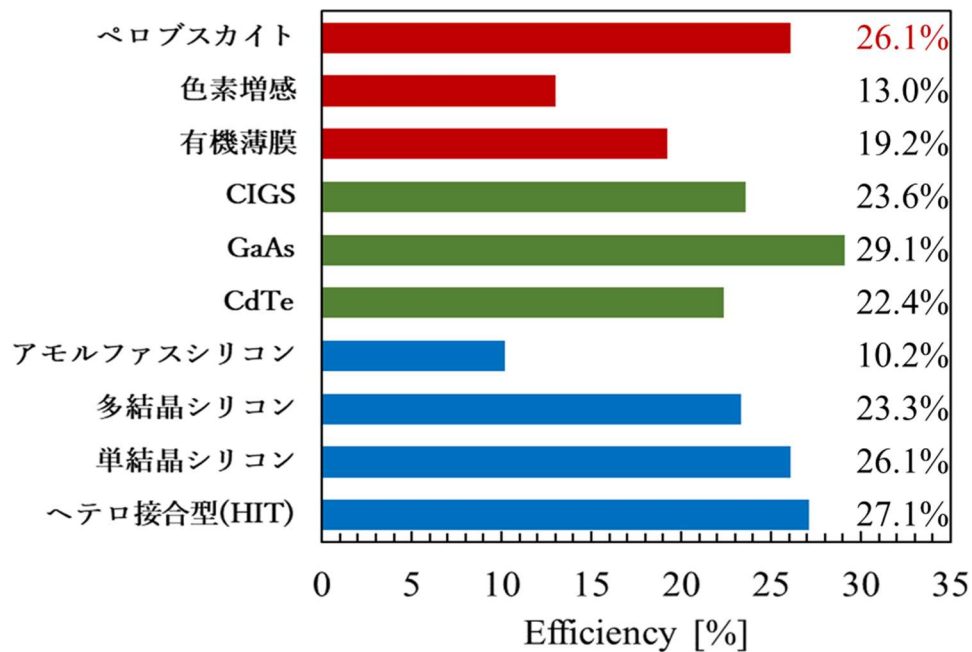


図 2.2.1 各太陽電池の効率

また、太陽電池は光を照射する方向によってフロントコンタクト型とバックコンタクト型に分類できる。フロントコンタクト型は対向電極側から光を照射することで、発電ができる構造を示す。当構造は図 2.2.2 (a)のように半導体の上に細いフィンガー電極と太いバスバー電極を形成することで構成される。当構造では、光によって生成された電流をフィンガー電極で収集し、バスバー電極に供給することで発電することができる。一方、バックコンタクト型は基板側から光を照射することで、発電ができる構造を示す。当構造では図 2.2.2 (b)のように透明導電膜(TCO)が形成された基板の上に半導体材料を形成することで構成される。フロントコンタクト型は主に、結晶シリコン太陽電池、バックコンタクト型は主にアモルファスシリコン太陽電池や化合物系、有機系等、薄膜で半導体材料を形成できる太陽電池で使用される。特に、フロントコンタクト型では対抗電極をスクリーン印刷で製膜し、約 500~900 °Cの高温で焼成することから、耐熱性が低い有機系太陽電池ではバックコンタクト型をとる必要がある。

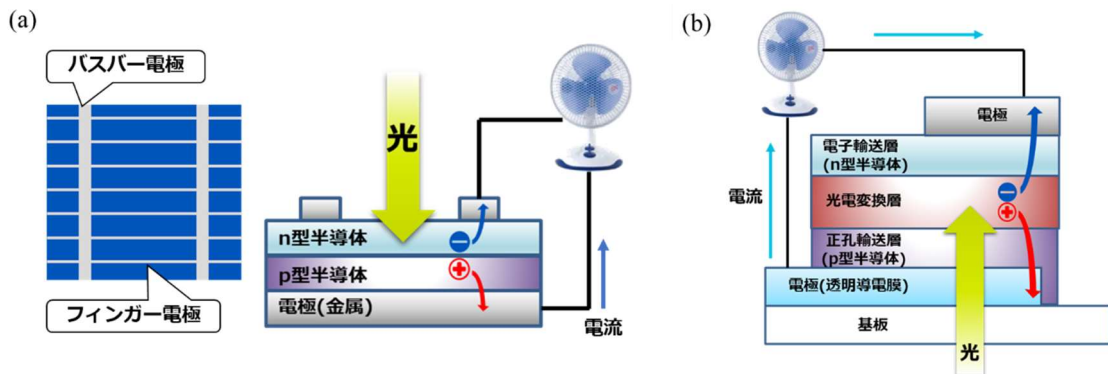


図 2.2.2 太陽電池構造、(a)フロントコンタクト型、(b)バックコンタクト型

### 2.3 ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池は主に、①基板、②透明導電膜(TCO)、③n型半導体層(電子輸送層、ETL)、④ペロブスカイト層(光電変換層、PVK)、⑤p型半導体層(ホール輸送層、HTL)、⑥対向電極の層から構成される。その配置により、色素増感太陽電池と類型する順構造型と有機薄膜太陽電池と類型する逆構造型に分けられる。順構造型はさらに多孔質(メソポーラス)酸化物とペロブスカイトを組み合わせた光増感層をもつメソポーラス型と多孔質酸化物を持たないプレーナー型に分かれる。図 2.3.1 に各ペロブスカイト太陽電池の構造を記載する。



図 2.3.1 ペロブスカイト太陽電池の基本構造、(a)メソポーラス型(順構造型)、(b)プレーナー型(順構造型)、(c)逆構造型

また、大面積モジュールの場合、図 2.2.2 のように順構造、逆構造とも P1、P2、P3 と呼ばれる 3 種類のスクライブによって直列接続されている。P1 スクライブは、基板上の透明導電膜(TCO)を除去し、セル毎に分割する。P2 スクライブは、基板へのダメージを与えることなく ETL、PVK、HTL を素子分離し、対向電極を堆積させることによって TCO と対向電極の直列接続を行う。P3 スクライブは対向電極をセルごとに分割する。また大面積モ



ジュールの場合、光電変換が行われる領域をアクティブエリア(AA)と呼び、光電変換が行われない領域、すなわち P1、P2、P3 スクライブとそれらの間の領域をデッドエリア(DA)と呼ぶ。P1~P3 および AA、DA の模式図を図 2.3.2、2.3.3 に示す。

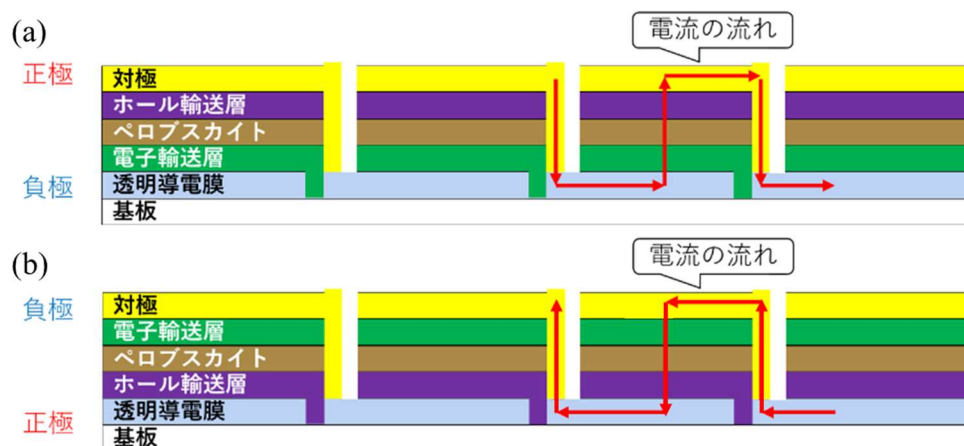


図 2.3.2 ペロブスカイト太陽電池モジュールの基本構造、(a)順構造型、(b)逆構造型

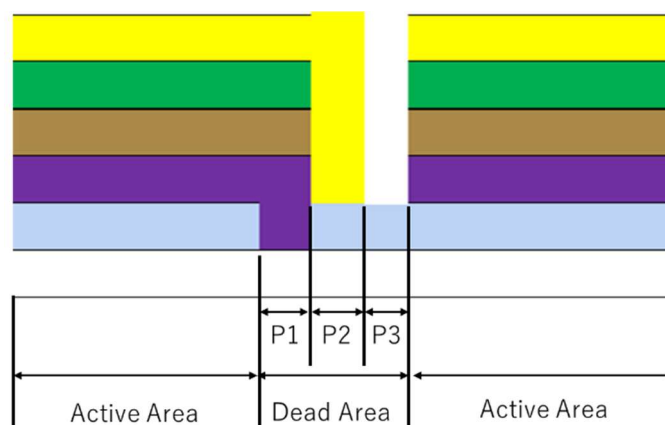


図 2.3.3 太陽電池モジュールの領域

本研究では、基板にガラス、透明導電膜に FTO 基板および ITO 基板、p 型半導体層に PEDOT:PSS、光電変換層にペロブスカイト、n 型半導体層にフラーレン(C<sub>60</sub>)、BCP、対極に銀(Ag)を使用した逆構造型の素子を用いた。図 2.3.4 に作製した素子構造を示す。

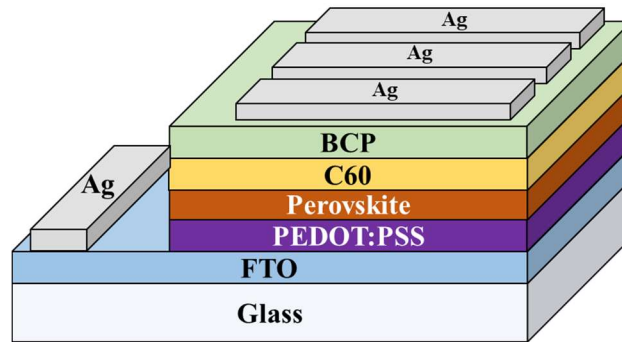


図 2.3.4 太陽電池素子構造

### 2.3.1 透明導電膜

透明導電膜(Transparent Conducting Oxide: TCO)は、可視光を透過させ発電層であるペロブスカイト層に光を吸収させる他、電子または正孔を外部回路に輸送させる電極としての役割を持つ。ペロブスカイト太陽電池として主に用いられるものとしては、フッ素ドープ酸化錫(FTO)やインジウムドープ酸化錫(ITO)がある。TCO の透過率や導電性は太陽電池特性に大きく影響することが報告されている[59]。また、TCO のシート抵抗は太陽電池モジュールのアクティブエリア拡大時の効率低下に影響を及ぼす[60]。表(2.3.1.1)に FTO および ITO の特徴を示す。

表(2.3.1.1) FTO および ITO の特徴

| 種類     | FTO<br>(Fluorine doped Tin Oxide) | ITO<br>(Indium doped Tin Oxide) |
|--------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 耐熱性    | 高い(約 600 °C)                      | 低い(約 350 °C)                    |
| 透明性    | 低い(87 %)                          | 高い(96 %)                        |
| 耐薬品性   | 高い                                | 低い                              |
| 表面の平滑性 | 悪い                                | 良い                              |

### 2.3.2 p 型半導体層(ホール輸送層、HTL)

p 型半導体は光電変換層で発生した正孔を正極へ抽出する役割を持つ。ペロブスカイト太陽電池における p 型半導体は  $\pi$  電子共役の化合物を有する有機半導体が主に用いられており、順構造型では、Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン)や P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル))、

PTAA(ポリ[ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリメチルフェニル)アミン])、逆構造型では、PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate))の他、2PACz、MeO-2PACz等の自己組織化分子が用いられている。図2.3.2.1にPEDOT:PSSの分子構造を示す[61]。

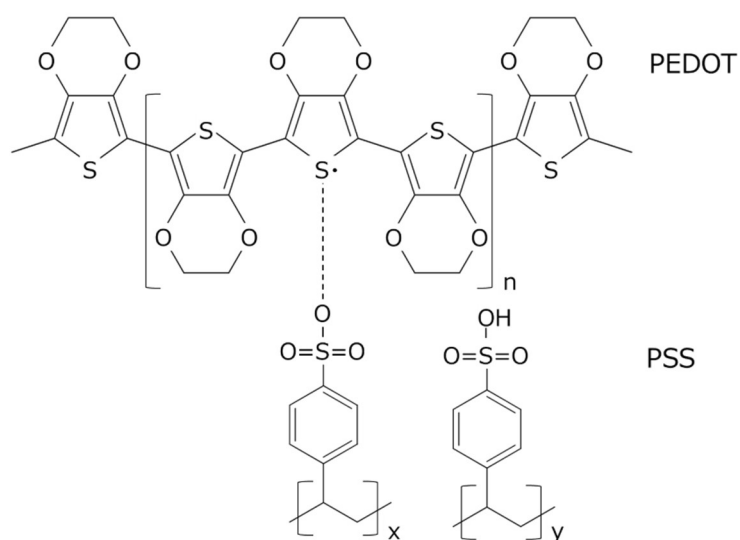


図 2.3.2.1 PEDOT:PSS の分子構造

### 2.3.3 ペロブスカイト層(光電変換層、PVK)

光電変換層として用いられる有機無機ハイブリッドペロブスカイトは光学および電子的特性を示すことが報告されており、化学式  $ABX_3$  で表されるペロブスカイト結晶構造を持つ化合物である。A サイトにはメチルアンモニウム(MA)やホルムアミジニウム(FA)、セシウム(Cs)等の有機及び無機カチオン、B サイトには鉛(Pb)、スズ(Sn)等の金属カチオン、X サイトにはヨウ素(I)や臭素(Br)などのハロゲンから構成されている。図2.3.3.1にペロブスカイト型化合物の結晶構造を示す[62]。

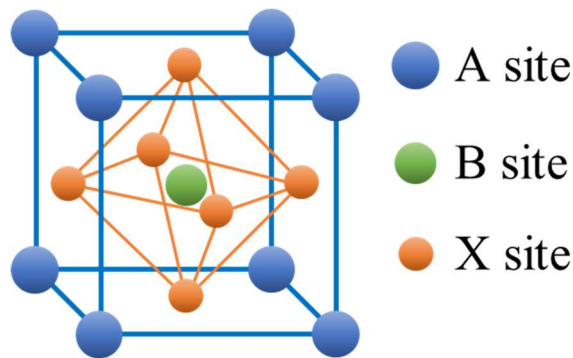


図 2.3.3.1 ペロブスカイト型化合物の結晶構造

ペロブスカイト構造における A サイトである有機カチオンは、ペロブスカイト層の電気的特性やバンド構造にほとんど影響を与えず、結晶構造内の電荷や格子品質のバランスをとる役割をもつ。ペロブスカイト構造における結晶構造の安定性の指標は許容係数であるトレランスファクター(Tolerance factor:  $t$ )が一般的に用いられており、トレランスファクターは各サイトの構成元素及び分子のイオン半径から算出される。各サイトのイオン半径を  $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_X$  と置くと、トレランスファクター( $t$ )は以下の式で表される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.2.3.1)$$

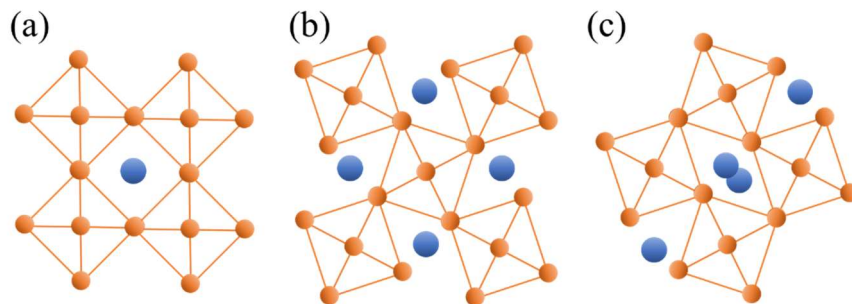


図 2.3.3.1 ペロブスカイト結晶の変化、(a)立方晶(Cubic)、(b)正方晶(Tetragonal)、(c)直方晶(Orthorhombic)

図 2.3.3.1 はペロブスカイト結晶の変化を示す[63]。トレランスファクターが  $0.8 < t < 1.06$  の範囲でペロブスカイト( $ABX_3$ )構造をとるとされている。トレランスファクターが 1 の場合、立方晶(Cubic)である安定性の高い、ペロブスカイト構造が生成される。ただし、トレランスファクターが  $0.7 \sim 0.9$  の間にある場合は、正方晶(Tetragonal)または直方晶(Orthorhombic)を誘発する。また X サイトであるハロゲンの比率を置き換えると結晶の安

定性の他、バンドギャップを調整することができる。例えばヨウ素を臭素に置き換えたペロブスカイト  $\text{MAPbI}_{(1-x)}\text{Br}_x$  の場合、 $x$  の値が大きくなるほどバンドギャップが広くすることが出来る[64]。バンドギャップの調整を応用し、低波長の光を吸収するワイドバンドギャップと高波長の光を吸収するナローバンドギャップのペロブスカイト太陽電池を積層させることでタンデム太陽電池を作製することができる。

### 2.3.4 n 型半導体層(電子輸送層、ETL)

n 型半導体は光電変換層で発生した電子を負極へ抽出する役割を持つ。順構造型のペロブスカイト太陽電池においては、 $\text{TiO}_2$  をはじめ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZnO}$  などの酸化物半導体がいわれている。逆構造型ペロブスカイト太陽電池ではフラーレン( $\text{C}_{60}$ )[65]や、フラーレン誘導体である PCBM([6,6]-Phenyl- $\text{C}_{61}$ -Butyric Acid Methyl Ester)[66]や ICBA[67]などが用いられている。図 2.3.4.1 に  $\text{C}_{60}$ 、PCBM の分子構造を示す。

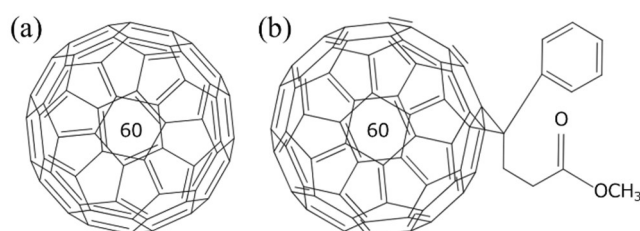


図 2.3.4.1 n 型半導体層の分子構造、(a) $\text{C}_{60}$ 、(b)PCBM

### 2.3.5 バッファ層

バッファ層は有機分子と対抗電極との界面に挿入される薄膜材料を示す。ペロブスカイト太陽電池においては、n 型半導体と対抗電極の界面にバソクロプイン(BCP)が挿入される。BCP は有機発光ダイオード(OLED)において、発光層に向かう電子を効率的に輸送すると同時に、電子と正孔の再結合を抑制する効果がある材料であり[68]、有機太陽電池においても BCP の挿入により、電子輸送性能が向上することが報告されている[69]。また、BCP は n 型半導体と比較してバンドギャップが広いことから、BCP が厚いと n 型半導体/BCP、並びに BCP/対抗電極に電荷が蓄積し、太陽電池の性能が低下する[70]。このことから、BCP は数 nm 程度に薄く製膜することで、電子が BCP のエネルギー障壁を突き抜けるトンネル効果を生じさせる必要がある。図 2.3.5.1 に BCP の分子構造を示す[71]。

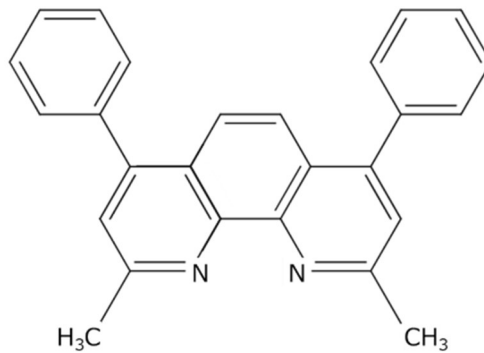


図 2.3.5.1 BCP の分子構造

### 2.3.6 対向電極

対向電極は光電変換層から取り出した電荷を外部回路へ抽出する役割を持つ。一般的には導電性と光反射性が高い点から、Au や Ag が用いられるが、コストが Au は 60500 \$/kg、Ag は 8500 \$/kg と高く、ペロブスカイト型化合物のヨウ素が Ag に拡散して AgI を形成し腐食させる [72]、また紫外線下で Au とヨウ化物の反応が起き、 $[\text{AuI}_2]^-$  および  $[\text{AuI}_4]^-$  が形成させる [73] といった問題がある。このことから、Cu [74] 等の低コストである金属電極や、優れた導電性、化学的安定性を持つカーボン電極 [75] の研究も行われている。また、半透明の太陽電池やタンデム太陽電池の作製を可能にするため、透明導電膜(TCO)ベースの電極の検討も進められている [76]。

## 2.4 ペロブスカイト太陽電池の動作原理

透明導電膜付基板を透過した光が光電変換層であるペロブスカイト層で吸収されると光がペロブスカイト層のバンドギャップ(禁制帯)を飛び越えるのに十分なエネルギーをもつ場合、電子( $e^-$ )が伝導帯(Conduction band)へ励起される。一方、電子が励起される前の場所である価電子帯(Valence band)には正孔( $h^+$ )が発生する。その後、電子は n 型半導体の伝導帯を介し負極へ、正孔は p 型半導体の価電子帯を介し正極へ移動することによって外部回路へ電荷(キャリア)を抽出することができる。

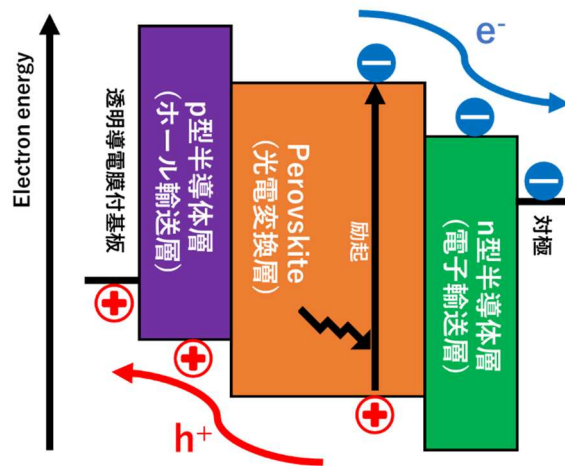


図 2.4.1 ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア移動

一方、太陽電池の性能を低下させる要因の一つとして電荷(キャリア)再結合が挙げられる。これは、ペロブスカイト結晶中のピンホール等による欠陥や、ペロブスカイト層と p 型半導体、n 型半導体の接触の悪さによる界面の欠陥に起因する。ペロブスカイト結晶や界面の欠陥はトラップ準位を作り、光励起された電子や正孔をトラップ準位で捕える。すなわち、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔が再結合される為、起電力が低くなり、太陽電池の性能低下につながる。

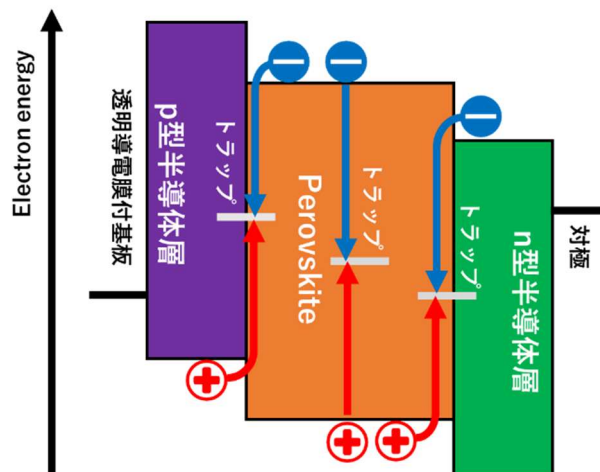


図 2.4.2 ペロブスカイト太陽電池における電荷(キャリア)再結合

## 2.5 円筒形太陽電池

### 2.5.1 太陽電池の封止

太陽電池は、屋外で20年以上に渡って使用されることが想定されている。太陽電池の長期信頼性・耐久性を確保するためには、太陽電池内部への雨水や異物の侵入から保護する封止剤が必要となる。一般的な太陽電池パネルは、主に表面保護材（ガラス）、発電セル、封止剤、バックシート[77]から構成される。太陽電池の封止材として最も実績のある材料は、エチレンと酢酸ビニルの共重合体であるエチレンビニルアセテート(EVA)である。一方、フレキシブル太陽電池では、ガラスを用いることができないため、太陽電池をEVAフィルムで挟み込んだ後、PETやETFE(エチレンテトラフルオロエチレン)等のプラスチックフィルムをフロントシート、PETやTPT(Tedlar社製、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)/ポリエチレンテレフタレート(PET)/PVFの積層フィルム)をバックシートとして張り合わせることで封止される[78]。一般的な太陽電池の構成を図2.5.1.1に示す。

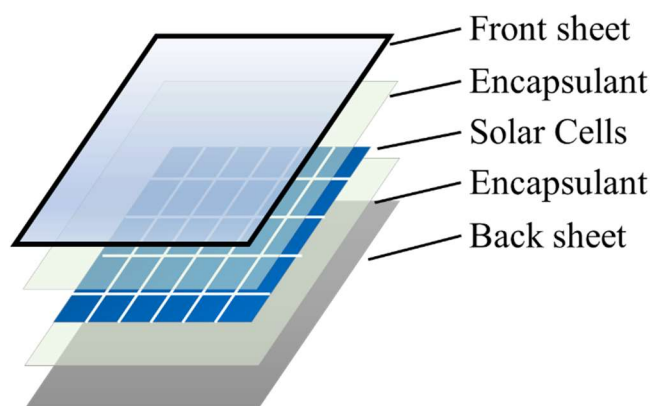


図 2.5.1.1 太陽電池パネルの構成

しかしながら、プラスチックフィルムを用いた封止はガラスとは異なり、酸素ガスおよび水蒸気のバリア性などにおいて劣っている。これはフィルムに分子レベルの微細な空隙が無数に存在することに起因する。フィルムの外部と内部に圧力差があると、定常状態になるまでガスを透過させる。図2.4.1.2にガス透過の概念図を示す。また、有機系の太陽電池に求められる水蒸気透過度 WVTR は  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  であり無機太陽電池 ( $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ) や食品包装分野 ( $1 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ) で求められるバリア性よりも数桁厳しいとされており、現在この条件を満たすプラスチック素材は存在しない[79]。



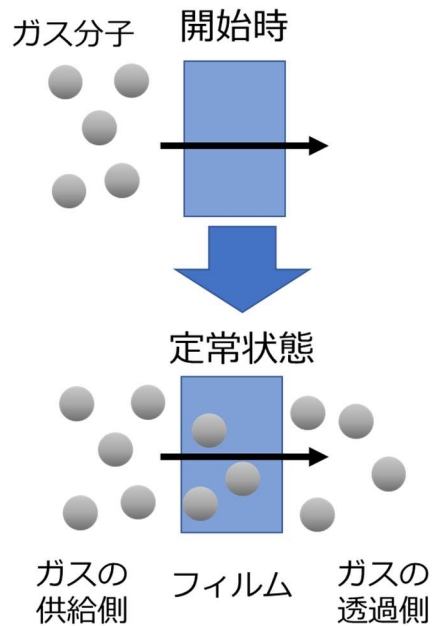
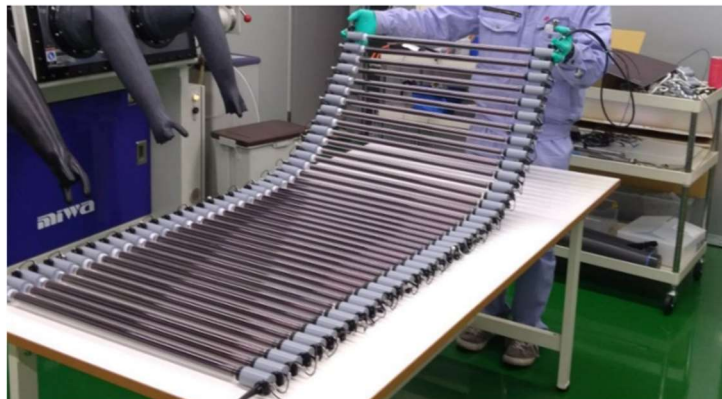


図 2.5.1.2 ガス透過の概念図

このことから当研究室では、フジコー、CKD、ウシオ電機などとの産学連携により円筒形太陽電池の研究開発を進めている。円筒形太陽電池はフレキシブル太陽電池をガラス管に封入して配線を設けた後、ガラス管両端部を封止することで作製される[80]。図 2.5.1.3 に円筒形太陽電池モジュールの外観を示す。円筒形太陽電池のガスバリア性は第一章でも記載した通り、ペロブスカイト太陽電池を封止した円筒形太陽電池は温度 22~30℃、相対湿度 40~80 %の実験室環境下で、4200時間まで初期値のほぼ 100 %の変換効率を維持し、6000 時間まで初期値の 90 %の変換効率を維持したことが報告されている。



出典：国立大学法人電気通信大学i-パワードエネルギー・システム研究センター、  
iPERC2020—令和二年度活動報告—学外公開版  
<http://www.iperc.ucc.ac.jp/datafile/annualreport/iPERC2020HP.pdf>

図 2.4.1.3 円筒形太陽電池モジュール

## 2.5.2 円筒形太陽電池の用途

円筒形太陽電池はガスバリア性の高さの他にどの角度から光が当たっても発電できる為、一日の総発電量が平板型の1.5倍となる、平板型の3分の1の重さであり、平板型に比べて風圧がかかりにくく、壁面に設置できる、また封止材を使用しないため、ガラス管端部切断で容易に発電シートが回収できリサイクルが容易であるといった特長を持つ。図2.5.2.1に円筒形太陽電池の主な特長を示す[81]。

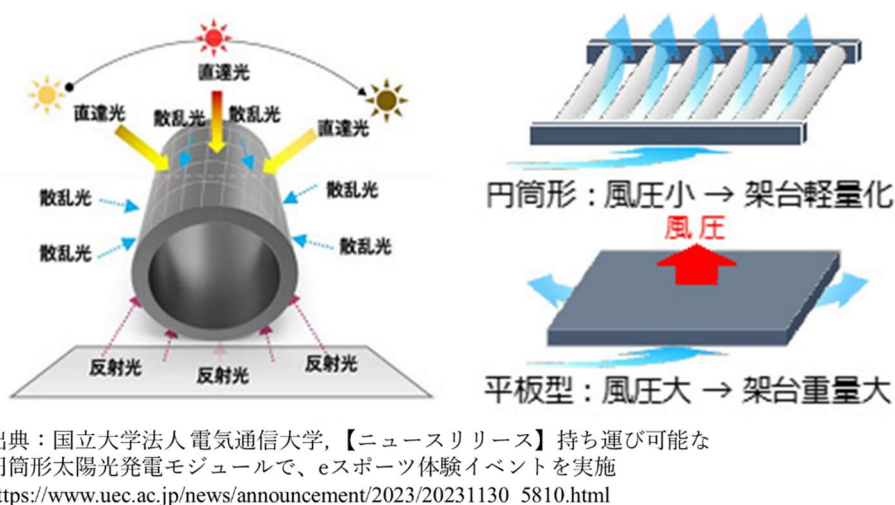
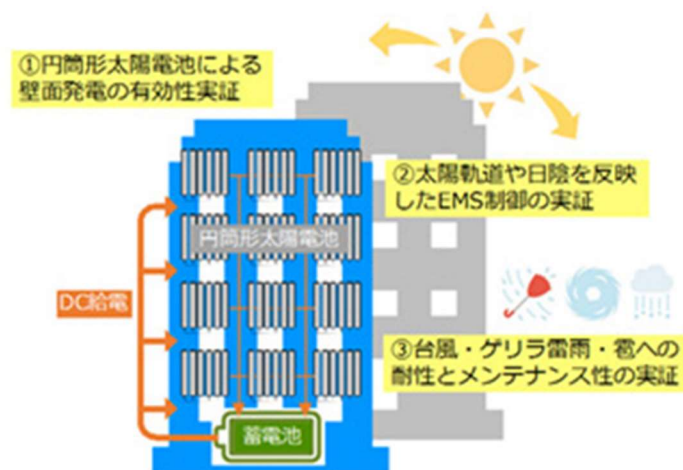


図 2.5.2.1 円筒形太陽電池の主な特長

これらの特徴から、円筒形太陽電池は平板太陽電池では設置出来ない建物への屋上設置、ビルへの垂直設置が可能である。2023年には図2.5.2.2に示す様に円筒形太陽電池による都市型壁面発電の有効性実証、円筒形太陽電池を用いたシステムによるイノベーション創出を目的とした、都市型太陽電池による創電・蓄電の強化推進事業について、東京都と基本協定を締結している[81]。



出典：国立大学法人電気通信大学，【ニュースリリース】都市型太陽電池による創電・蓄電の強化推進事業に関する東京都および電気通信大学による基本協定の締結について  
[https://www.ucc.ac.jp/news/announcement/2023/20230403\\_5271.html](https://www.ucc.ac.jp/news/announcement/2023/20230403_5271.html)

図 2.5.2.2 円筒形太陽電池による壁面発電の実証

また、「太陽光発電における新市場拡大等」に関する検討では、耕作地、ビニールハウス・ガラス室、耕地けい畔と耕作放棄地を合計した土地の太陽電池導入ポテンシャルは 436 GW と試算されており [82]、農地を太陽電池の設置場所として活用することが期待されている。一方、平板型太陽電池を農地に設置した場合、平板パネルの下部に日陰が発生するため、作物に十分な日光が当たらず、作物の収穫量が減少する懸念がある。このことから、図 2.5.2.3 の様に農地の天面に円筒形太陽電池の間隔を開けて設置したモジュールを設置することで、太陽電池モジュールの透過光が作物に照射され、作物の収穫量を削減せずに発電が行えることが期待される [83]。



出典：国立大学法人電気通信大学 i-パワードエネルギー・システム研究センター，iPERC2021—令和三年度活動報告—学外公開版  
<http://www.iperc.ucc.ac.jp/datafile/annualreport/iPERC2021HP.pdf>

図 2.5.2.3 農地における円筒型太陽電池の設置例

## 2.6 各種測定機器と測定手法

### 2.6.1 疑似太陽光の基準

太陽電池の測定に用いられる疑似太陽光の基準は、一般的に AM 1.5 G/1 sun が用いられる [84]-[86]。AM(エアマス Air mass)は太陽光が地上に届くまでに通過する大気の色を示し、AM 0 は大気の通過が無い大気圏外での太陽光スペクトル、AM 1 は地上に垂直入射するときの太陽光スペクトルを表す。入射角が小さくなるにつれて太陽光が地上に届くまでに通過する大気の色は増加するため AM の数値は大きくなる。太陽電池評価に使われる AM 1.5 G は図 2.6.1.1 の様に AM 1 より大気通過量が 1.5 倍であることを示し、地表と太陽の角度が 42 度で照射されることを示す。また、図 2.6.1.2 は AM 0 と AM 1.5G の太陽光スペクトルを示し、大気の色による光の吸収、散乱の影響を受けていることが分かる。

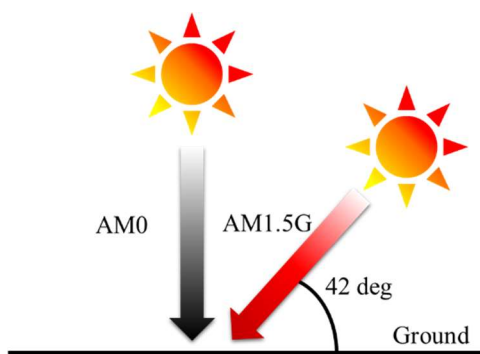


図 2.6.1.1 疑似太陽光規格 AM 1.5 G の概念図

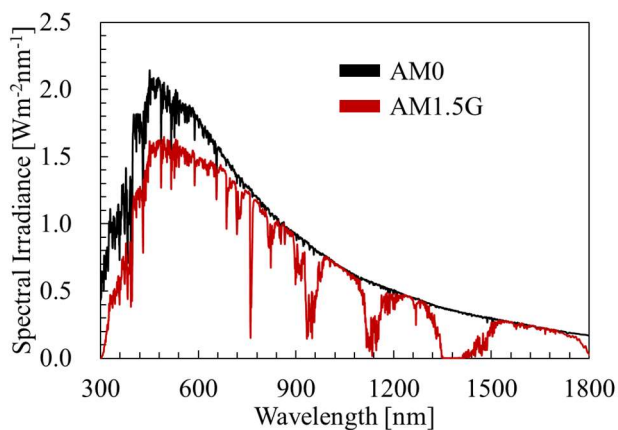


図 2.6.1.2 AM 0 と AM 1.5G の太陽光スペクトル

## 2.6.2 電流密度-電圧測定(J-V)測定

J-V 測定は作製した素子に疑似太陽光(Air Mass 1.5 G = 100 mW/cm<sup>2</sup>)を照射し、開放電圧(Open Circuit Voltage: Voc)、短絡電流密度(Short Circuit Current Density: Jsc)、および抵抗成分に依存する曲線因子(Fill Factor: FF)を測定する手法である。疑似太陽光を照射した太陽電池デバイスにソースメーターを接続し、ソースメーターから印加した逆極性の電圧と、印加した時にデバイスから発生した電流密度の関係をプロットする。図 2.6.2.1 はプロットされた J-V 曲線を示す。印加電圧が 0V のとき、発生する電流が最大となり、このときの電密度値を短絡電流密度(Jsc)と飛ぶ。また、発生した電流が 0 A のときの電圧値を開放電圧(Voc)と呼ぶ。Jmax および Vmax は最大出力点(Pmax)における最大の電流密度および電圧を示す。

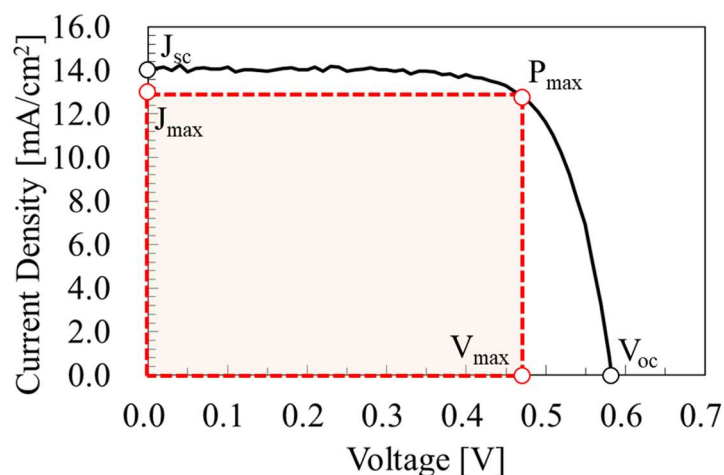


図 2.6.2.1 J-V 曲線

図 2.6.2.1 に示す J-V 特性曲線から FF を求めることができる。以下に FF の算出式を示す。

$$FF = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (2.6.2.1)$$

算出した FF および Jsc と Voc から太陽電池の光電変換効率( $\eta$ )を導出することができる。以下に、光電変換効率の算出式を示す。

$$\eta = FF * J_{sc} * V_{oc} \quad (2.6.2.2)$$

式 2.6.2.2 の通り、光電変換効率は  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $FF$  の積算で決定されるため、高効率のためにはこの3つのパラメータの向上が重要である[87]。

また、J-V 特性曲線の勾配から直列抵抗(Series Resistance:  $R_s$ )および並列抵抗(Shunt Resistance:  $R_{sh}$ )を近似することができる。 $R_s$  は  $J_{sc} = 0$  の点と IV 特性曲線の接線の傾きの逆数から、 $R_{sh}$  は  $V_{oc} = 0$  の点と J-V 特性曲線の接線の傾きの逆数から求められる。図 2.6.2.2 に太陽電池の内部抵抗モデルおよび太陽電池の一般的な等価回路図[88]を示す。ダイオード  $I_d$  は暗電流特性を示し、暗状態(太陽光照射のない状態)におけるペロブスカイト太陽電池の電流-電圧特性をモデル化したものである。一方、 $I_{ph}$  は光起電流を示し、太陽電池に光が照射されて励起したキャリアによって発生した電流を示す。太陽電池の内部抵抗モデルを含まない場合の電流  $I$  は下式および、図 2.6.2.3 として表すことができる。

$$I = I_{ph} + I_d \quad (2.6.2.3)$$

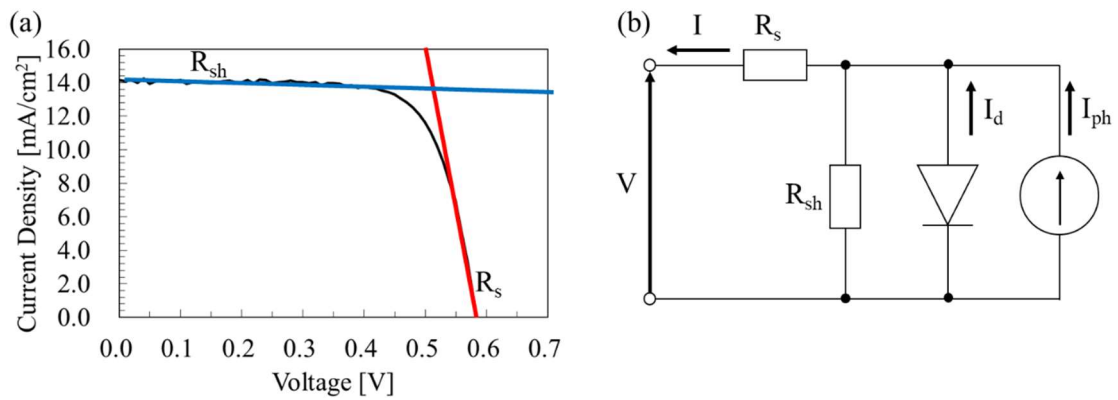


図 2.6.2.2 (a)太陽電池の直列抵抗( $R_s$ )と並列抵抗( $R_{sh}$ )、(b)もっとも簡単な太陽電池等価回路

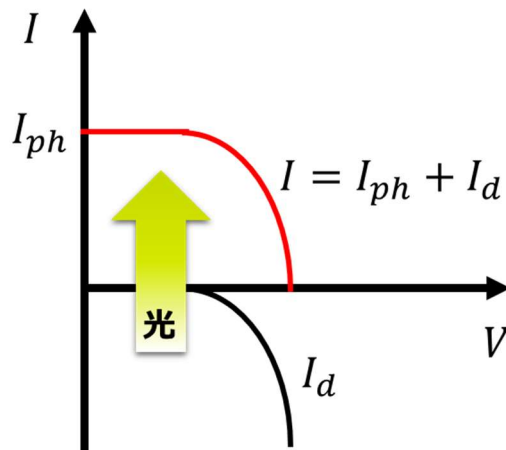


図 2.6.2.3 太陽電池の暗電流特性( $I_d$ )と内部抵抗モデルを含まない場合の電流( $I$ )の模式図

また、 $R_s$  が小さいほど電流は流れやすく、 $R_{sh}$  が大きいほど漏れ電流が小さくなると評価できる。太陽電池においては、界面の抵抗やトラップ密度に依存して  $R_s$  は増加し、電荷再結合や逆電子移動などによる漏れ電流によって  $R_{sh}$  は減少する。 $R_s$  が増加する、または  $R_{sh}$  が減少すると FF が低下するため、太陽電池性能の向上のためにはこれら抵抗成分を抑制することが必要となる。図 2.6.2.4 に  $R_s$  および  $R_{sh}$  の増減と J-V 特性曲線の関係を示す。

|     | 直列抵抗 | 並列抵抗 |
|-----|------|------|
| 抵抗大 |      |      |
| 抵抗小 |      |      |

図 2.6.2.4  $R_{sh}$  および  $R_s$  の増減と J-V 特性曲線の関係

本研究では J-V 特性を VK-PA-25 (SPD 研究所) と HAL-320 (朝日分光) を用いて測定した。光は Si フォトダイオード、BS 520 S/N 007 (分光計器) により AM 1.5 G、 $100 \text{ mW/cm}^2$  の光を与えるように校正した。露光面積はブラックマスクで  $0.1 \text{ cm}^2$  に調整した。スキャンレートは  $0.1 \text{ V/s}$  であった。

### 2.6.3 分光感度(IPCE)測定

分光感度(Incident Photon to Current Efficiency: IPCE)スペクトルは太陽電池に照射した各波長の光子数(光量)に対する 出力の電子数(電流)の比を、波長ごとにプロットしたものであり、外部量子効率(External Quantum Efficiency: EQE)とも呼ばれる。IPCE の算出式を以下に示す。

$$\text{IPCE} = \eta_{Ih} * \eta_{inj} * \eta_{cc} \quad (2.6.3.1)$$

$\eta_{Ih}$  は光捕集効率であり、入射光に対するペロブスカイト型化合物(光吸収層)の光吸収効率を表す。 $\eta_{inj}$  は電子注入効率であり、光吸収量に対して n 型半導体(電子輸送層)へ電子注入した効率を表す。 $\eta_{cc}$  は電子輸送効率であり、n 型半導体に注入された電子に対する電極へ電子輸送された効率を表す。IPCE はキセノンランプから多重回折格子によって変換された単色光をデバイスに照射したときの短絡電流密度によって測定される。測定された短絡電流密度を以下の式に代入することにより IPCE は算出される。

$$\text{IPCE} = 1240 * \frac{J_{sc}}{\lambda \Phi} \quad (2.6.3.2)$$

$J_{sc}$  は短絡電流密度[ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]、 $\lambda$  は光の波長[ $\text{nm}$ ]、 $\Phi$  は入射光フラックス[ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]であり、IPCE スペクトルの総和が太陽電池デバイスの短絡電流  $J_{sc}$  を示す。図 2.6.3.1 に IPCE 特性と短絡電流密度を示す。

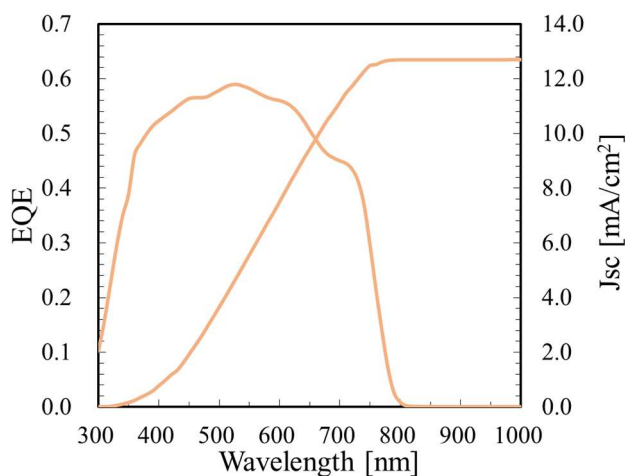


図 2.6.3.1 EQE(IPCE)特性と短絡電流密度



また、太陽電池が吸収した光子数に対する 出力の電子数(電流)の比を、波長ごとにプロットしたものを内部量子効率(IQE)と呼び、下式のように EQE とデバイスの反射率(Reflectance)、透過率(Transmittance)から求めることができる。

$$IQE = \frac{EQE}{1 - Reflectance - Transmittance} \quad (2.6.3.3)$$

IQE が EQE と等しい場合、太陽電池にてすべての光子を吸収するところを示す。一方、IQE が EQE より大きい場合、光子の一部が吸収することを示す。図 2.6.3.2 に EQE と IQE の関係を示す。本研究では、ソーラーシミュレータ、CEP-2000SRR(分光計器)を使って 1000 nm から 300 nm まで測定した。単色光は、モノクロメーター、Newport 74010、300 W キセノンランプから得た。

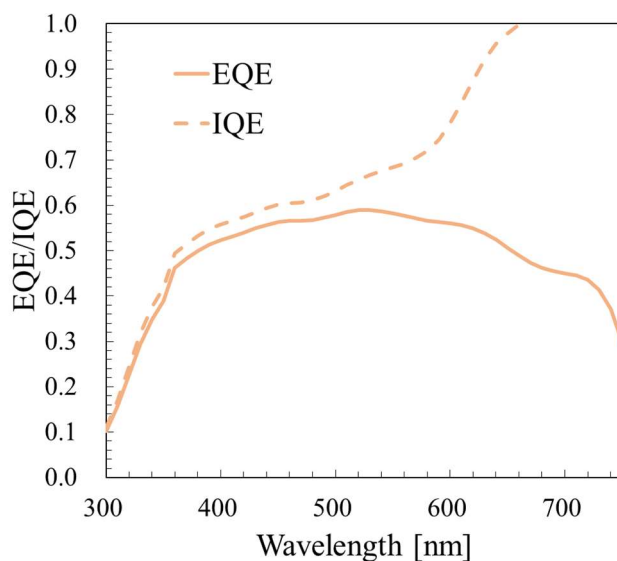


図 2.6.3.2 EQE と IQE の関係

## 2.6.4 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)は電子線を試料に照射することで放出される二次電子を検出し、二次電子の量を各点の明るさとして表示させることで試料の表面を観察する装置である。SEM は光よりも波長の短い電子を利用することで、可視

光を利用した光学顕微鏡よりも、数 nm～数  $\mu\text{m}$  と細かい画像を観察することができる。SEM は主に電子を放出する電子銃、放出された電子を集束させる電子レンズ、収束された電子線を試料表面の観察領域に走査するための偏向器、試料から散乱する電子を検出する検出器から構成される。電子銃から発生した電子が大気中の分子と衝突させずに試料に到達するには、 $10^{-3}$  Pa の真空が必要である。試料に照射された電子は表面から散乱する電子には入射した電子が散乱した反射電子と、もともと試料中にあった電子が叩き出されて出てきた二次電子の 2 種類がある。二次電子は凹凸に応じて表面から出てくる量が増減するため、その量に応じた白黒の濃淡で凹凸のある像を示すことができる。一方、反射電子は重い原子から多く反射する性質があることから、試料を構成する元素に応じた画像を得ることができる。また、二次電子が放出される際に生じる X 線のエネルギーから、元素の種類や量の分布を可視化することも可能である。SEM の模式図を図 2.6.4.1 に示す[89]。本研究では、ペロブスカイトのモルフォロジーを、SEM S4800(日立製作所)で測定した。

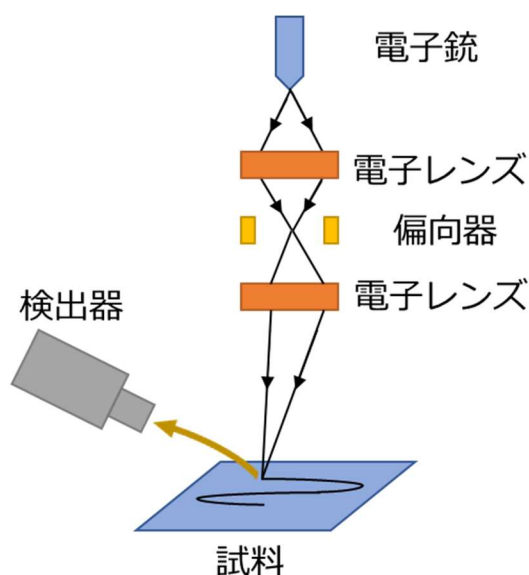
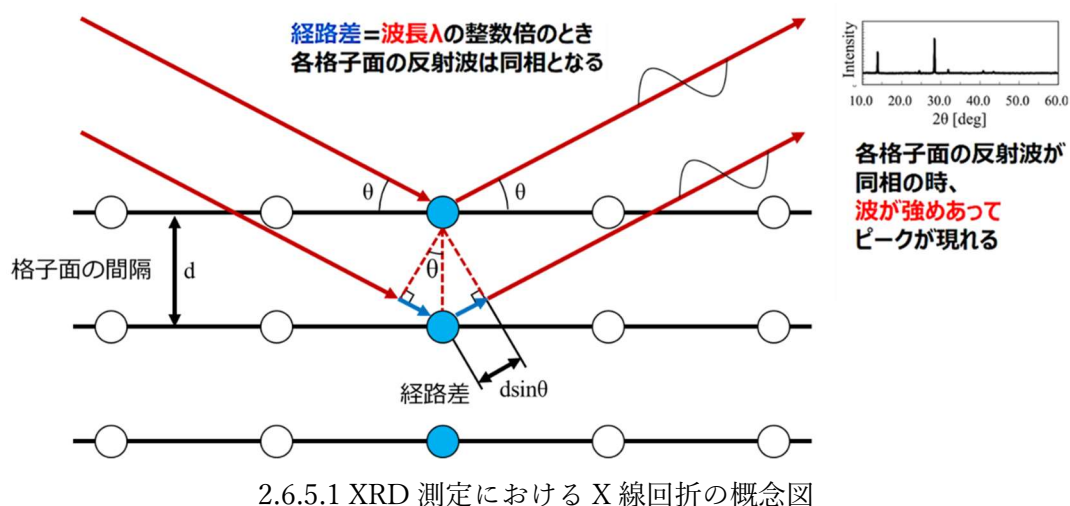


図 2.6.4.1 SEM の模式図

## 2.6.5 X 線回折測定(XRD)

X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)は、規則性を持って配列している結晶性試料に対して X 線を照射し、反射した X 線を検出することによって試料の結晶構造を評価する装置である。試料に照射した X 線が原子の周囲に存在する電子によって散乱および干渉し、その結果生じる回折した X 線を解析することを原理としている。結晶中では原子は規則正しく配列している為、結晶に X 線があたると、並んだ原子によって回折される。この時、各格子

面で反射された X 線の位相が同相である、すなわち反射波の経路差が X 線の波長の整数倍の時、X 線の強度を強めあい、ピークが検出される。図 2.6.5.1 に XRD 測定における X 線回折の概念図を示す。



ここで、 $d$  は格子間隔、 $\theta$  はブラッグ角、 $n$  は整数、 $\lambda$  は X 線の波長としたとき、解析ピークが得られる条件は下式で示すことができ、この式をブラッグの式という。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.6.5.1)$$

本研究における X 線源は  $\text{CuK}\alpha$  であるため  $\lambda$  値は  $1.54 \text{ \AA}$  を用いている。したがって、既知波長  $\lambda$  の入射 X 線を試料に照射し、回折角  $2\theta$  とその回折 X 線強度を測定することによって X 線回折スペクトルを得ることができる。得られたスペクトルのパターンから得られたピークのブラッグ角と X 線の波長を式に代入すると結晶格子の間隔  $d$  を求めることができる。また、以下に示すシェラーの式より、試料の結晶子サイズを求めることが可能である。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6.5.2)$$

ここで、 $D$  は結晶子サイズの平均値、 $\beta$  はピークの半値幅 (FWHM)、 $K$  はシェラー定数である。本研究で用いているペロブスカイト結晶におけるシェラー定数  $K$  は  $0.94$  を適用している。XRD 測定から得られたデータから Williamson-Hall plot 法を用いることでペロブスカイト型化合物の結晶歪みと粒径の評価を行うことができる。[90]

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.6.5.3)$$

各 XRD のピークのブラッグ角  $\theta$  と半値幅  $\beta$  を用いて x 軸を  $4\sin \theta$ 、y 軸を  $\beta \cos \theta$  としてプロットした時の近似直線に式を適用することで、傾きから結晶歪み  $\varepsilon$ 、切片から粒径  $D$  を求めることが可能である。本研究では、Rigaku-RINT-ULTIMA III を用いて測定した。

### 2.6.6 X 線光電子分光測定(XPS)

X 線光電子分光測定(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は固体試料表面の構成元素の種類、存在量やその化学結合状態を分析する電子分光法の一つである。XPS は固体試料表面に X 線を照射した時に放出される光電子の運動エネルギーを測定する。X 線のエネルギーは一定であることから、光電子の運動エネルギーと物質から電子を取り出すのに要する最小のエネルギーである仕事関数が分かれば、結合エネルギーを求めることが出来る。光電子放出の模式図、並びに光電子の運動エネルギー  $E_k$  は図 2.6.6.1、および式 2.6.6.1 で表される[91]。

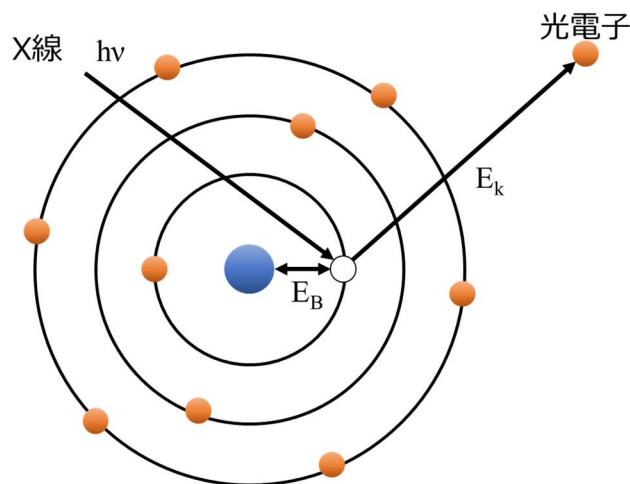


図 2.6.6.1 光電子放出の模式図

$$E_k = h\nu - \phi - E_B \quad (2.6.6.1)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は周波数、 $E_B$  は電子の結合エネルギー、 $\Phi$  は固体の仕事関

数である。この時、光エネルギー $h\nu$ および $\Phi$ は既知の値であることから、検出器で観測された光電子エネルギー $E_k$ を用いることで、電子の結合エネルギー $E_B$ を測定できる。結合状態の違いでエネルギーが変化することをケミカルシフトと呼び、結合エネルギーは酸化されれば増加し、還元されれば減少することから、XPS より測定されたピークを分離することによって、固体の酸化状態を評価することができる。また、XPS 装置にはアルゴン(Ar)エッチング機構が併設されており、深さ方向にエッチングしてから測定することで、固体の表面の他、バルクの結合状態を評価することが出来る。本研究では、X線光電子分光装置 JPS-9200(日本電子)で測定した。

### 2.6.7 白色干渉顕微鏡

白色干渉顕微鏡は光の干渉を利用した非接触・非破壊の表面形状の計測装置である。白色干渉顕微鏡は白色光をビームスプリッターで分割し、測定サンプル表面と参照面表面に照射する、この時、サンプル表面と参照面表面の反射光は CCD カメラで結像され、サンプル表面の凹凸によって応じて位相差が生じ、明暗の干渉縞が観測される。例を挙げると、二つの反射光に位相差がなければ、最も明るくなり、半波長ずれていると、最も暗くなる。この観測縞を表面高さに置き換えることで、表面形状を計測できる。本研究では当装置を薄膜試料の膜厚測定に用いており、薄膜試料がないガラス基板を基準としてガラス基板上に製膜した薄膜試料の表面高さを測定する。白色干渉顕微鏡の模式図を図 2.6.7.1 に示す[92]。本研究では、白色干渉顕微鏡 ECLIPSE LV150(ニコン)で測定した。

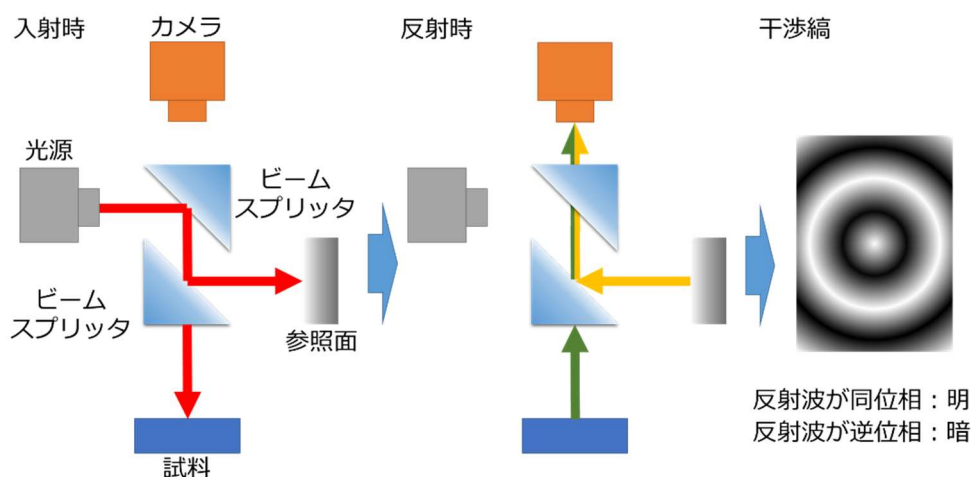


図 2.6.7.1 白色干渉顕微鏡の模式図

## 2.6.8 フーリエ変換赤外光分光法(FT-IR)

フーリエ変換赤外光分光法(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: FT-IR)は、試料に赤外線を連続的に照射し、干渉パターンをフーリエ変換することで、赤外線の波数に応じた吸収スペクトル(IR スペクトル)を取得する手法である。試料に赤外線を照射すると、試料中の化学結合が赤外線を吸収し振動が生じる。したがって、IR スペクトル中に生じたピークから試料に含まれる物質固有のパターンを特定することができる。また本研究では試薬の分子構造、および、反応前後の薄膜材料の物質特定のため、全反射測定法(Attenuated Total Reflection: ATR)を用いた。ATR 法はプリズムと試料を接触させた状態で、赤外線を入射し、サンプル表面で全反射する光を測定することで、IR スペクトルを得る方法であり、サンプルの厚さに依存しない、固体、液体試料の測定が可能という特長をもつ。図 2.6.8.1 に ATR 法の模式図を示す[93]。本研究では、1 回反射測定装置 ATR PRO400-S(日本分光)を搭載した、分光光度計 FT/IR-4100(日本分光)を用いて測定した。

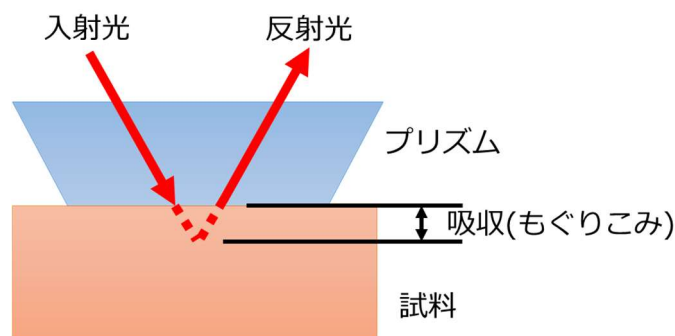


図 2.6.8.1 ATR 法の模式図

## 2.5.9 紫外・可視分光測定(UV-vis)

紫外・可視分光測定(Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV-vis)は、試料に紫外線から可視光まで波長ごとに分けた光を連続的に照射し、試料を透過した光の強度を測定することで、試料の吸光度や透過率を求める手法である。この時の入射光の強度  $I_0$  と透過光の強度  $I$  には、下式のように Lambert-Beer の法則と呼ばれる関係が成り立つ。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl = \alpha l \quad (2.5.9.1)$$

ここで、 $\epsilon$  はモル吸光係数、 $c$  は試料濃度、 $l$  は光路長[cm]、 $\alpha$  は吸光係数であり、ペロブスカイト結晶のような薄膜試料の吸光係数を求める場合、測定された吸光度  $A$  と白色干渉顕微鏡で測定した薄膜の膜厚  $l$  を用いる。また、吸収端の波長はバンドギャップに相当するため、吸光係数  $\alpha$  と Tauc らが提案した関係式を用いてエネルギーバンドギャップ  $E_g$  が求められる[94]。

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = k(h\nu - E_g) \quad (2.5.9.2)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は振動数、 $\alpha$  は吸光係数、 $k$  は比例定数である。 $n$  は半導体物質の遷移の種類で異なり、本研究で用いたペロブスカイト結晶は直接遷移のため  $n = 1/2$  となる。縦軸をエネルギー  $h\nu$  と吸光係数  $\alpha$  の積の 2 乗  $(\alpha h\nu)^2$ 、横軸をエネルギー  $h\nu$  に変換することで Tauc plot が得られる。Tauc plot において、 $(\alpha h\nu)^2$  値はバンドギャップ付近で急上昇するため、急上昇前後の曲線の接線の交点におけるエネルギーがバンドギャップ  $E_g$  を示す。図 2.4.9.1 に Tauc plot によるバンドギャップの求め方を示す。本研究では、分光光度計 V-670(JASCO)を用いて測定した。

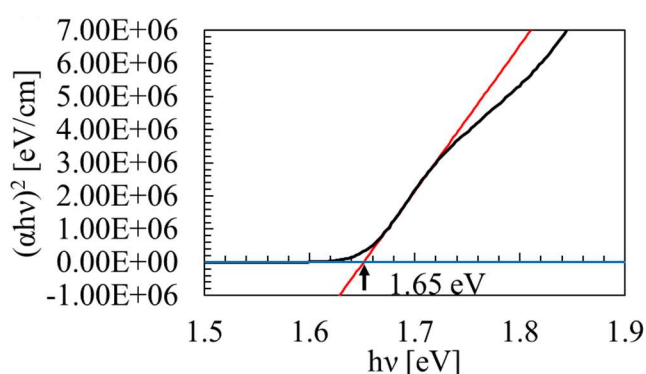


図 2.5.9.1 Tauc plot によるバンドギャップの求め方

## 2.5.10 光電子収量分光法測定(PYS)

光電子収量分光法測定(Photoelectron Yield Spectroscopy: PYS)は試料雰囲気を真空下でイオン化エネルギー(仕事関数)を測定する装置である。単色光を試料に照射し、そこから放出される光電子の収量を電流として測定し、励起単色光の波長を掃引して光電子の収量の変化からイオン化エネルギーを検出する。測定結果からは照射したエネルギーと放出される電子数をプロットしたときの曲線の立ち上がりから、価電子帯上端(Valence Band Maximum: VBM)を求めることができる(図 2.5.10.1)。このことから、PYS と UV-vis(Tauc

plot)を用いることで試料のバンド図を作製することが可能になる。本研究では、KV 205-HK(分光計器)を用いて測定した。

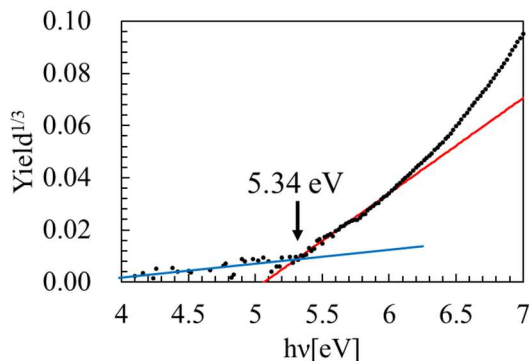


図 2.5.10.1 PYS 測定による価電子帯上端(VBM)の算出法

### 2.5.11 ケルビンプローブ

ケルビンプローブは仕事関数を測定する手法であり、試料表面に金属製のプローブを近づけて試料とプローブの間の仕事関数の差に起因する接触電位差を測定する。本研究では薄膜試料のフェルミ準位測定に用いられる。図 2.5.11.1 にケルビンプローブの模式図を示す[95]。基準電極である金属製のプローブと試料を接触させるとフェルミ準位が一致するまで電荷が移動する。この時、式に示す様に試料のフェルミ準位  $\Phi_A$  と基準電極のフェルミ準位  $\Phi_B$  の差を電荷  $e$  で割った分の電位差(接触電位差  $V_{AB}$ )が発生する。この接触電位差  $V_{AB}$  と基準電極のフェルミ準位  $\Phi_A$  からサンプルのフェルミ準位  $\Phi_B$  が求められる。本研究では、FAC-2(理研計器)を用いて測定した。

$$V_{AB} = \frac{\phi_B - \phi_A}{e} \quad (2.5.11.1)$$

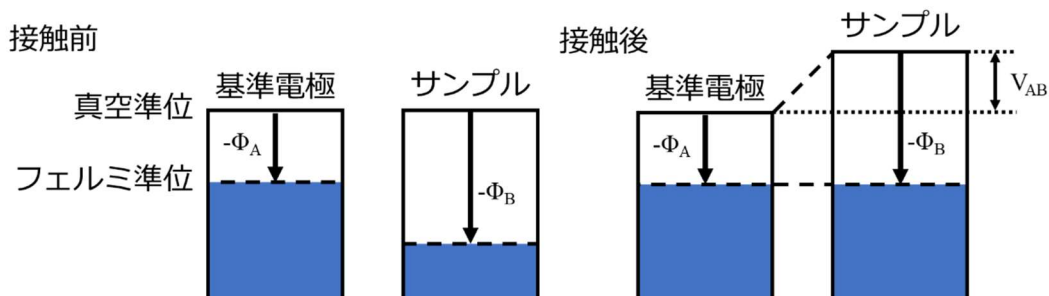


図 2.5.11.1 ケルビンプローブの模式図



## 2.5.12 フォトルミネッセンス測定(PL)

フォトルミネッセンス測定装置(Photo Luminescence: PL)は試料に光を照射したときに励起された電子が基底状態に戻る際に発生する光の強度を測定することで蛍光スペクトル、蛍光寿命を評価する装置である。蛍光スペクトルは各波長の光を照射した時において試料から発生する光の強度を測定し、波長と光の強度の関係をプロットしたものである。半導体試料において、ピークの光の強度が強く、ピークが短波長側にあるほど、光のエネルギーが強い為、サンプルの欠陥が少ないことを評価できる。図 2.5.12.1 にフォトルミネッセンス測定の模式図を示す。

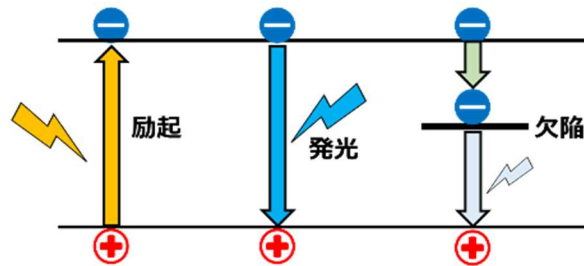


図 2.5.11.1 フォトルミネッセンス測定の模式図

一方、蛍光寿命は発光してから消光までの時間を測定することで、キャリアの励起から再結合までの寿命、すなわち電荷移動能を評価することができる。時間分解蛍光寿命測定において、蛍光寿命  $\tau$  は以下の式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (2.5.12.1)$$

ここで、 $\tau_1$  は非放射再結合寿命、 $\tau_2$  は放射再結合寿命であり、観測された時間分解蛍光曲線(TRPL)から式 2.5.12.2 の関数を用いてフィッティングすることで求められる。

$$I_t = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.5.12.2)$$

ここで  $t$  は時間、 $I_t$  は  $t$  時間後における蛍光強度、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ非放射再結合寿命および放射再結合寿命の単位時間当たりの遷移確率である [96-98]。本研究では、PL スペクトロメーター-Quantaurus-Tau C11367(浜松フォトニクス)を用いて測定した。

### 2.5.13 接触角測定

接触角は液滴と固体表面との境界線と境界線を通る液滴の接線とがなす角度を示し、薄膜材料の親水性、疎水性の評価に用いられる。本研究では液滴の輪郭が円の一部であるという仮定で、接触角 $\theta$ を求める $\theta/2$ 法を用いて測定した。試料表面に滴下された液滴を画像解析により、液滴の左右の端点を求める。次に左右の端点を通る直線を境界面とし、左右端点間の垂直二等分線と液滴輪郭の交点を頂点とする。左右の端点と3点よりなす角である $\theta/2$ を求めることで接触角 $\theta$ が算出できる。図に $\theta/2$ 法による接触角 $\theta$ の測定を示す。本研究では、接触角計、DCA-VZ(協和界面科学)を用いて測定した。

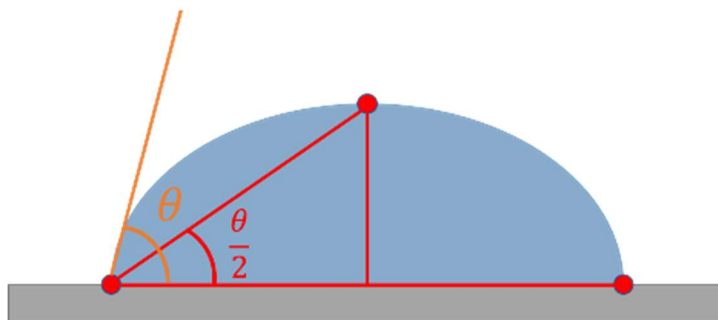


図 2.5.13.1  $\theta/2$ 法による接触角 $\theta$ の測定

### 2.5.14 電気化学インピーダンス測定

電気化学インピーダンス測定は太陽電池デバイスに交流信号を印加し、電圧と電流を同時に測定することによって得られた信号の比(電圧/電流)からインピーダンスを求める方法である。インピーダンスの実数成分を横軸、虚数成分を縦軸にプロットすることで Cole-Cole プロット(ナイキスト線図)を書くことができる。図 2.5.14.1 (a)はペロブスカイト太陽電池デバイスにおける Cole-Cole プロットを示し、二つの半円は高周波(HF)のインピーダンスと低周波(LF)のインピーダンスを示す。HF ではバルク材料の誘電応答、LF では界面でのイオン移動の効果が支配的である。このことから HF の半円が大きい程、バルクの再結合抵抗、LF の半円が大きい程、界面の再結合抵抗が高いことを示すことができる。また本研究では、測定されたインピーダンスに図 2.5.14.1 (b)に示す等価回路に当てはめることで太陽電池デバイスの直列抵抗、並びに再結合抵抗を評価した[99]。

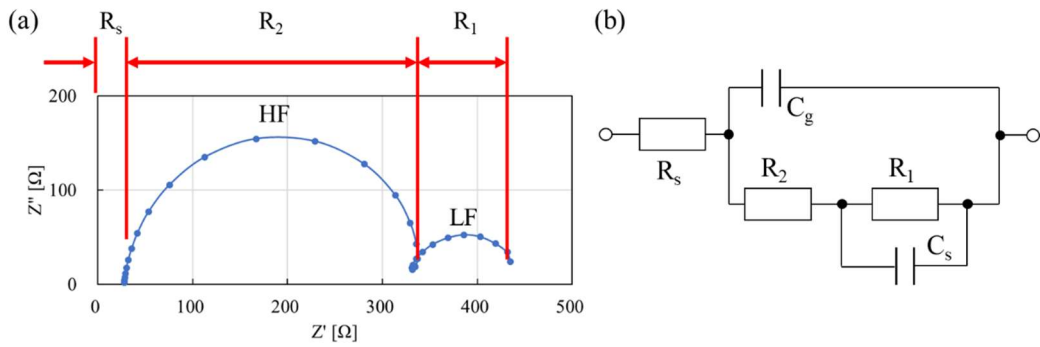


図 2.5.14.1 (a) Cole-Cole プロット、(b)インピーダンス測定の等価回路図

ここで  $R_s$  は直列抵抗、 $R_1$  は界面における抵抗、 $R_2$  はバルクにおける再結合抵抗、 $C_g$  は幾何学的容量(バルク容量)、 $C_s$  は界面の容量(表面蓄積容量)を示す。本研究では、Paivos(Fluxim)を用いて測定した。

### 2.5.15 最大電力点追従制御(MPPT)

最大電力点追従制御(Maximum Power Point Tracking: MPPT)とは太陽電池が発電するときに電力が最大となる点(最大電力点、あるいは最適動作点)を自動で求め、出力する制御機能を示す。太陽電池は設置場所や天候により光起電流が変動することから、最大電力点が変わることから、MPPT を用いることで、日射量や太陽電池の状態に応じて最適の条件で電力を供給できる。MPPT の制御方法には一般的に山登り法と呼ばれる制御方法が用いられる。図 2.5.15.1 に最大電力点と山登り法のフローチャートを示す[100]。

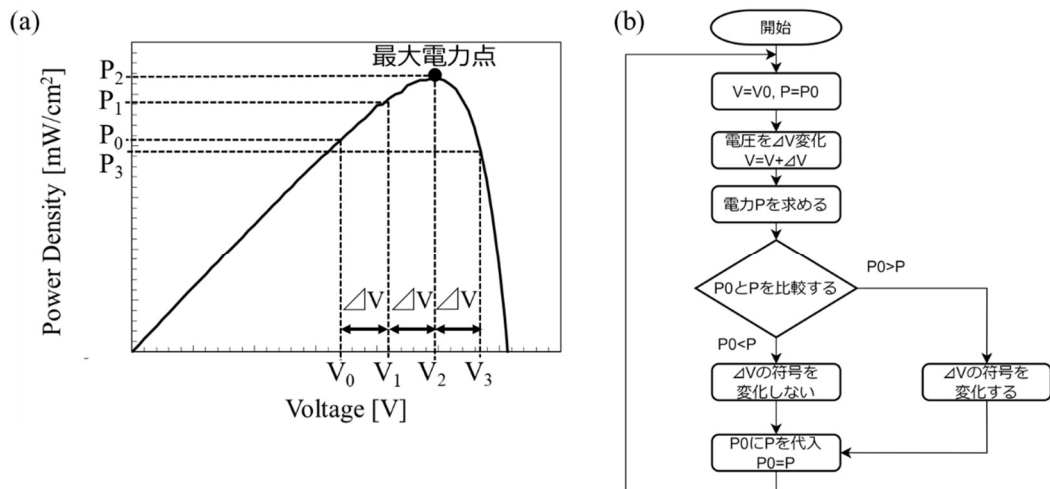


図 2.5.15.1 (a) P-V 曲線と最大電力点、(b)山登り法のフローチャート

山登り法は上図の P-V(電力-電圧)曲線より制御開始時点の状態の電圧を  $V_0$ 、電力を  $P_0$  とした時、電圧を  $\Delta V$  だけ増加させ  $V$  とし、このときの電力  $P$  と  $P_0$  を比較する。このとき、 $P_0$  が  $P$  より大きい場合、 $\Delta V$  の符号を変更せず、 $P_0$  に  $P$  を代入し、さらに電圧  $V$  を  $\Delta V$  だけ増加させ、このときの電力  $P$  と  $P_0$  を比較する。一方、 $P_0$  が  $P$  より小さい場合、 $\Delta V$  の符号を変更して、 $P_0$  に  $P$  を代入し、さらに電圧  $V$  を  $\Delta V$  だけ増加させこのときの電力  $P$  と  $P_0$  を比較する。これらの動作を繰り返すことで日射量、および太陽電池の状態に応じた最大電力点で出力することができる。本研究では、作製した太陽電池に疑似太陽光を照射した状態で MPPT を行い、変換効率と経過時間の関係をプロットすることで、連続で太陽光発電した場合の安定性の評価を実施した。本研究では、J-V 測定と同様、VK-PA-25(SPD 研究所)と HAL-320(朝日分光)を用いて測定した。

### 2.5.16 箱ひげ図

本論文では、同一条件で複数作成したサンプルの分布を可視化する際に箱ひげ図を用いた。図 2.5.16.1 に箱ひげ図の見方を示す。上端、下端のひげ上の線は最大値、最小値を示す。また、箱の下辺、上辺はサンプルの下位 25%(第 1 四分位数)と上位 25%(第 3 四分位数)を示し、箱中の線は中央値、×印は平均値を示す。箱の下辺から、上辺までの範囲を四分位範囲と呼ぶ。また、箱ひげ図の範囲外の○印は外れ値を示し、「第 1 四分位数 $-1.5 \times$ 四分位範囲」を超える値、並びに「第 3 四分位数 $+1.5 \times$ 四分位範囲」を超える値が外れ値として定義される。

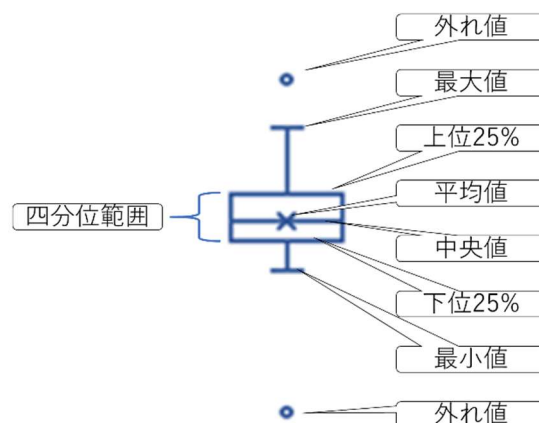


図 2.5.16.1 箱ひげ図

# 第 3 章 $\text{Sn}^{4+}$ 還元および疎水化に有効なフェニルシラン表面パッシベーションによる鉛フリー $\text{ASnI}_2\text{Br}$ ペロブスカイト太陽電池の高効率化

## 3.1 はじめに

$\text{ASnI}_2\text{Br}$ -PVK-PV は 1.6 eV より広いバンドギャップを持ち、鉛フリーのペロブスカイト/Si タンデム太陽電池の最上層に適用できる。しかし、 $\text{ASnI}_2\text{Br}$ -PVK-PV の最高効率は 11.17 % で、 $\text{ASnI}_3$  太陽電池の 14~15 % より低い[101]。 $\text{ASnI}_2\text{Br}$ -PVK-PV の効率が低いのは、ヘテロ界面に  $\text{Sn}^{4+}$  と欠陥が存在するためである。ペロブスカイト格子内で  $\text{Sn}^{2+}$  が  $\text{Sn}^{4+}$  に酸化されると、暗所でのキャリア濃度が上昇し(いわゆる「自己ドーピング」)、その結果効率が低下する。 $\text{Sn}^{4+}$  は以下のプロセスで形成される(図 3.1.1)。工程 1: ペロブスカイトインク調製時。工程 2: ペロブスカイト型インクの保存中(少量の水、酸素、および DMSO [102] などの溶媒によって酸化される)。工程 3: ペロブスカイト膜の作製・焼成時(残留水、酸素、DMSO などの溶媒により酸化される)[103]。工程 1、2 でペロブスカイトインク中の  $\text{Sn}^{4+}$  が除去されても、工程 3 の過程で新たに  $\text{Sn}^{4+}$  が生成される。ペロブスカイト型インク(工程 1 および 2)中の  $\text{Sn}^{4+}$  を除去するために、Sn-PVK インクに還元剤を添加する。例えば、 $\text{SnF}_2$ [104]、次亜リン酸[105]、Sn 金属[106]、 $\text{GeI}_2$ [107] などが Sn-PVK 前駆体溶液(Sn ペロブスカイトインク)に添加されている。しかし、Sn-PVK インクに添加した添加剤は、太陽電池作製工程(工程 3)での  $\text{Sn}^{4+}$  の生成に効果的に対処できない。一方、ルイス塩基や酸などの様々な試薬をペロブスカイト薄膜に塗布し、表面欠陥を修復する表面パッシベーション(図 3.1.2)も報告されている[108]。例えば、エタン-1,2-ジアミン(エダミン)[109]、アセチルアセトン[110]、ハロゲン化トリメチルシリル(TMS-X)[111] などである。しかし、これらのパッシベーション試薬は  $\text{Sn}^{2+}$  のさらなる酸化を防ぐが、表面に集中した  $\text{Sn}^{4+}$  を  $\text{Sn}^{2+}$  に還元することはできない。表面に集中した  $\text{Sn}^{4+}$  の除去には還元試薬による処理が必要である。Wang らは、Sn-PVK 層表面に 1 nm の厚さで Sn 金属を真空下で蒸着することで、膜表面の  $\text{Sn}^{4+}$  含有量が減少し、14 % 以上の効率が得られたと報告している[112]。

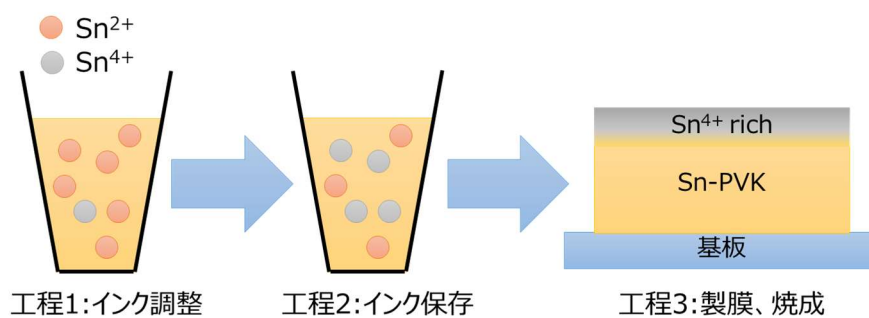


図 3.2.1 製造工程中における Sn-PVK の酸化

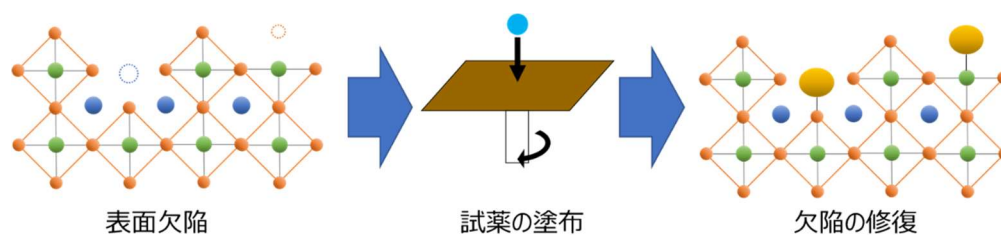


図 3.2.2 表面パッシベーションの模式図

本研究では大気雰囲気下で行うことができる有機溶液を用いた表面パッシベーションとして、 $\text{PhSiH}_3$  溶液を採用した。我々の知る限り、還元剤を含む有機溶液を用いた表面パッシベーションに関する報告はない。 $\text{Si-H}$  結合を持つ有機ケイ素分子( $\text{PhSiH}_3$  など)はよく知られた還元剤であり、 $\text{Sn}^{4+}$  を還元して  $\text{Sn}^{2+}$  を形成する効果を持つと予想される。本章では  $\text{PhSiH}_3$  溶液処理(パッシベーション)による  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の光起電力性能の向上に焦点を当て、そのメカニズムについて考察を行う。

## 3.2 実験項

### 3.2.1 デバイス構造

反転構造の方が通常構造よりも効率が高いため[113]、図 3.2.1.1 に示す反転構造を採用した。このデバイスは、ガラス/FTO/PEDOT-PSS/ $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$ /C60/BCP/Ag で構成されており、 $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  の組成は  $\text{EDA}_{0.01}(\text{GA}_{0.06}(\text{FA}_{0.8}\text{CS}_{0.2})_{0.94})_{0.98}\text{SnI}_2\text{Br}$  で、バンドギャップは 1.62 eV である。このセルは、参考文献[114]に記載された同様のプロセスで作製した。

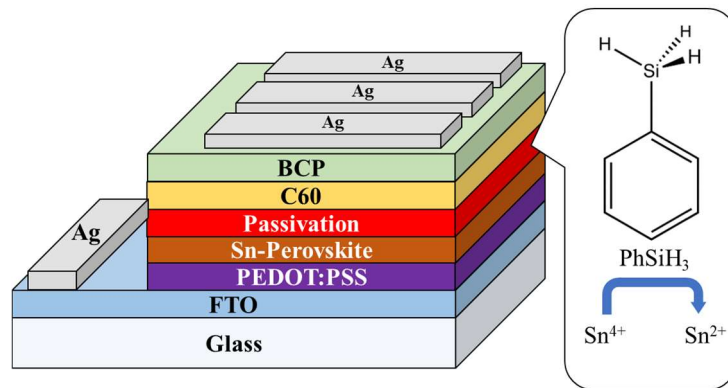


図 3.2.1.1 太陽電池の構造と PhSiH<sub>3</sub>パッシベーション

## 3.2.2 製膜方法

### 3.2.2.1 スピンコート法

スピンコートとは基板に薄膜を塗布するための技法の一つである。まず、基板の上に溶液を滴下し基板を回転させることで遠心運動により溶液を広げる。次に遠心運動によって溶液の大部分は基板の側面から排出された後、気流によって残った溶媒が乾燥され薄膜が基板に残る。最後に基板を加熱し、溶媒を完全に飛ばすことで基板の表面全体に均一な数 nm~数 μm の薄膜を形成することが出来る。当技法はフォトレジスタ、絶縁体、有機半導体、合成金属、ナノ材料、金属および金属酸化物前駆体、透明導電性酸化物など、あらゆる材料で基板をコーティングするために使用される。本研究では p 型半導体層である PEDOT:PSS とペロブスカイト層を塗布する際に当技法を用いた。図 3.2.2.1.1 にスピンコートの概念図を示す。

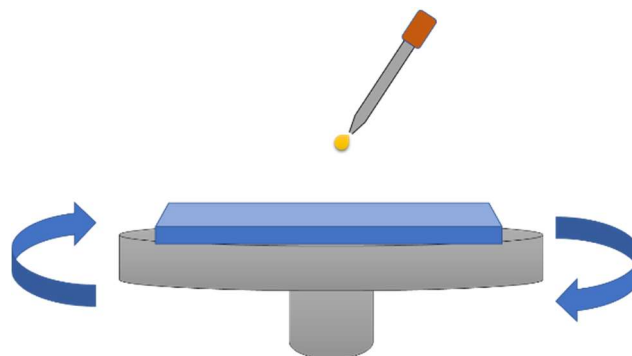


図 3.2.2.1.1 スピンコートの模式図

ペロブスカイト層の成膜方法にはアンチソルベント式によるスピコート法を採用した。アンチソルベント法とはスピコート中にペロブスカイトを溶かしにくい溶媒を滴下することで、溶媒中のペロブスカイトの溶解度を下げ、基板上へのペロブスカイトの結晶化を促進する技法である。製膜を1つの工程(1ステップ)で済ませられ、均一な膜を形成できる再現性の高い特長を持つ。図 3.2.2.1.2 にアンチソルベント式スピコート法によるペロブスカイト層の成膜方法を示す。

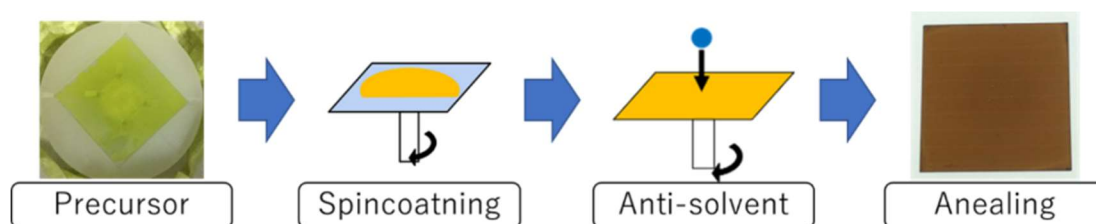


図 3.2.2.1.2 アンチソルベント法によるペロブスカイト層の製膜

### 3.2.2.2 真空蒸着法

真空蒸着法は、真空引きをしたチャンバー内で製膜材料を加熱し、蒸着・昇華させた粒子を基板の表面に付着させ薄膜を形成する技法である。チャンバー内に残存する気体分子と製膜材料の粒子の衝突を防ぐ、また材料の蒸発温度を下げて蒸着を容易にするため、真空蒸着は  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  Pa 程度の真空度まで真空引きをした上で実施される。真空蒸着装置はタングステン(W)やモリブデン(Mo)等の抵抗体に電流を流し発電させ、製膜材料を加熱するため、電流の調整により成膜スピード(レート)を調整できる。レートおよび付着した膜厚は水晶振動子センサへの製膜材料の付着による質量増加に基づくセンサの周波数変化から測定される。また、基板の下にメタルマスクやカプトンテープをつけることで、任意の形状で製膜できることも特長である。本研究では、真空蒸着法を用いて n 型半導体、バッファ層、対極の成膜をする際に当技法を用いた。図 3.2.2.2.1 に真空蒸着の概念図を示す。

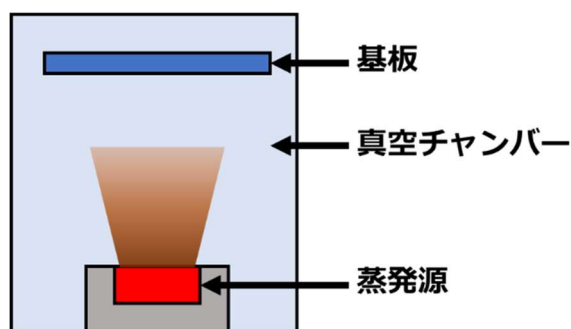


図 3.2.2.2.1 真空蒸着の模式図



### 3.2.3 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料を表(3.2.3.1)に示す。図 3.2.3.1 にペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの模式図を示す。詳細は 3.2.5.1~3.2.5.5 に示す。

表(3.2.3.1) ペロブスカイト太陽電池に用いた材料

| layer    | Materials  | Purity        | Company       |
|----------|--|---------------|---------------|
| 透明導電膜付基板 | フッ素ドープ酸化スズ(FTO)                                    |               | AGC           |
| p 型半導体層  | PEDOT:PSS  | -             | Heraeus       |
| ペロブスカイト層 | Tin (II) iodide ( $\text{SnI}_2$ )                 | 99.99%        | Sigma Aldrich |
|          | Tin (II) fluoride ( $\text{SnF}_2$ )               | 99%           | Sigma Aldrich |
|          | Germanium (II) iodide ( $\text{GeI}_2$ )           | $\geq 99.8\%$ | Sigma Aldrich |
|          | Formamidinium bromide (FABr)                       | $\geq 99\%$   | Sigma Aldrich |
|          | Cesium Bromide (CsBr)                              | $> 99.0\%$    | TCI           |
|          | Guanidinium bromide (GABr)                         | $\geq 99\%$   | Sigma Aldrich |
|          | Ethane-1,2-diammonium bromide ( $\text{EDABr}_2$ ) | $\geq 98\%$   | Sigma Aldrich |
|          | N,N-Dimethylformamide (DMF)                        | 99.8%         | Sigma Aldrich |
|          | Dimethyl sulfoxide (DMSO)                          | $\geq 99.9\%$ | Sigma Aldrich |
|          | Chlorobenzene                                      | 99.8%         | Sigma Aldrich |
| 表面処理     | 1,2-diaminoethane (EDA)                            | 99%           | Sigma Aldrich |
| n 型半導体層  | $\text{C}_{60}$                                    | $\geq 99.9\%$ | nanom         |
| 短絡防止層    | Bathocuproine (BCP)                                | 96%           | Sigma Aldrich |
| 対極       | Ag   | 99.99%        | ニラコ           |

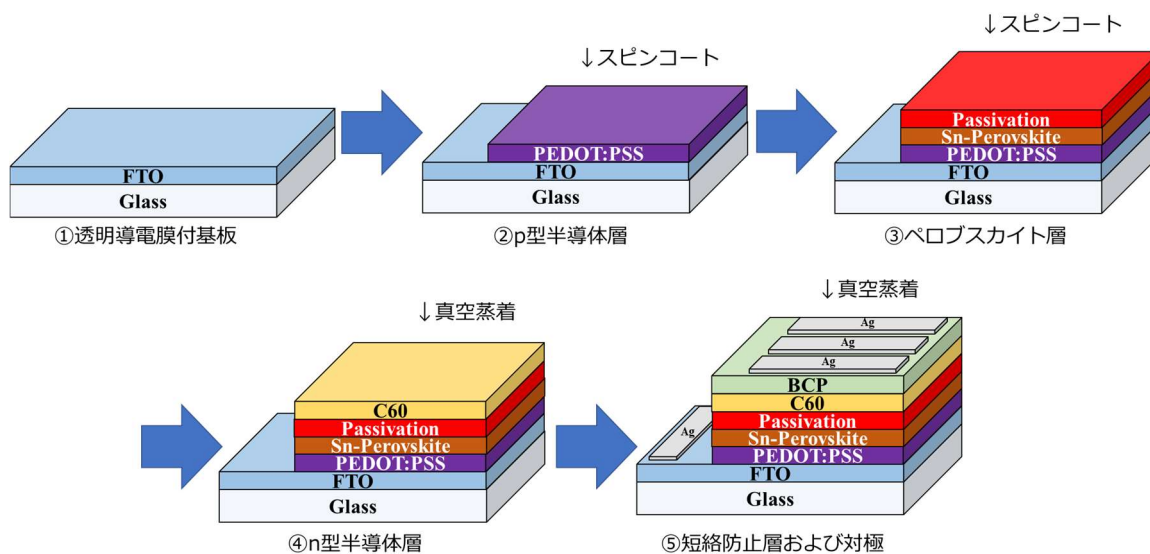


図 3.2.3.1 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

### 3.2.4 PhSiH<sub>3</sub> 溶液を用いた表面パッシベーションのメカニズム

PhSiH<sub>3</sub> は還元剤であり、空气中で安定であり、取り扱いが容易である。PhSiH<sub>3</sub> は以下のプロセスにより Sn<sup>4+</sup>を Sn<sup>2+</sup>に還元し、シロキサン層を形成すると予想される。プロセス 1 : PhSiH<sub>3</sub> にと Sn-PVK を反応させることで H が発生し、Sn<sup>4+</sup>を Sn<sup>2+</sup>に還元する(図 3.2.4.1 (a))。プロセス 2 : Ph-(H<sub>2</sub>)Si<sup>+</sup>がグローブボックス中の少量の水と反応し、Ph-H<sub>2</sub>(Si)-OH(シラノール)を形成する(図 3.2.4.1 (b))。プロセス 3 : Sn-PVK の焼成により Ph-H<sub>2</sub>(Si)-OH(シラノール)がグローブボックス中の少量の酸素と反応し、シロキサンオリゴマーを形成する(図 3.2.4.1 (c))。また、オリゴマーにはルイス塩基である水酸基-OH が含まれていることから、Sn<sup>2+</sup>に配位することで、表面パッシベーションの効果をもたらすことができる。さらに、親水性の Si-OH 部分と疎水性の Si-Ph 部分、つまり両親媒性の性質を持っているため、得られるシロキサン層は親水性 Sn-PVK と疎水性 C60 の間の界面の接触を良好にすることが予想される。

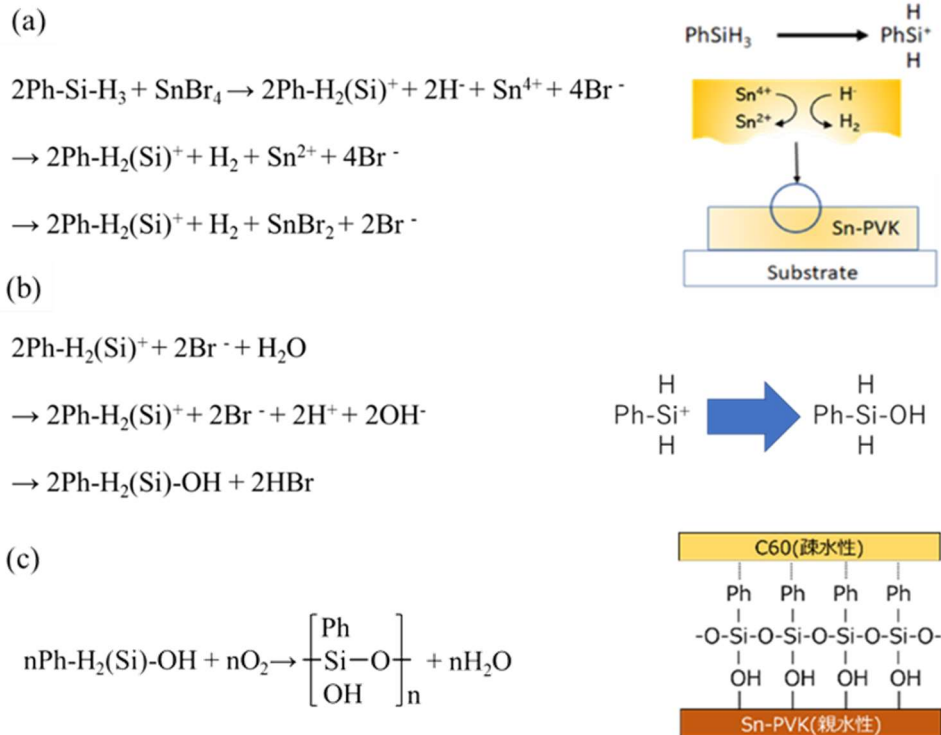


図 3.2.3.4 各プロセスの反応式と模式図、(a)Sn<sup>4+</sup>の還元、(b)シラノールの形成、(c)シロキサン層の形成

図 3.2.4.2 は各種イオンの酸化還元電位[115]を示しており、下から上の順に酸化力が大きくなり、上から下の順に還元力が大きくなる。H-は Sn<sup>4+</sup>を還元して Sn<sup>2+</sup>を形成する可能性があるとして予想される(図 3.2.4.1 (a))。Si-H 結合を持つ有機シリコン分子(PhSiH<sub>3</sub>など)はよく知られた還元剤であり、H-が還元を担当する[116]。鉛系ペロブスカイトにおけるシラン化合物を用いた表面パッシベーション試薬として 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(ATPS)[117]や 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(ATPMS)[118]が挙げられる。これらの試薬は PhSiH<sub>3</sub>と同様、表面欠陥の修復や界面の改善効果が報告されているが、還元剤の効果は含まれていない。したがって、PhSiH<sub>3</sub>による表面パッシベーションはこれまでのシラン化合物を含む試薬と比較して、酸化による太陽電池の性能低下が問題となる Sn-PVK に適すると位置づけることができる。

|   | Redox potential [V]<br>(vs. NHE) |
|---|----------------------------------|
| $\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ge}$      | 0.24                             |
| $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ | 0.15                             |
| $\text{Ge}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ge}^{2+}$ | 0                                |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$        | 0                                |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$      | -0.13                            |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$      | -0.14                            |
| $\text{Sm}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  | -1.55                            |
| $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$        | -2.23                            |

図 3.2.4.2 さまざまなイオンの酸化還元電位。

### 3.2.5 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

#### 3.2.5.1 透明導電膜付基板

本研究では透明導電膜付基板にガラス/フッ素ドープ酸化スズ(FTO)を用いた。作製する太陽電池素子は電極と透明導電導電膜の接触による短絡を防止するため、FTO基板の片側をエッチングし一部FTO膜を取り除いた。FTO基板を100 mm×20 mmサイズに切り出しマスキングテープを用いて片側5 mm程度露出させる形でマスクした。塩酸と亜鉛粉末を浸した綿棒を用いて導電膜をエッチングした。エッチング後にFTO基板を20 mm×20 mmサイズに切り出した。

次に、エッチングしたFTO基板を中性洗剤、蒸留水、アセトン、IPA、蒸留水の順で超音波洗浄を行った。なお、超音波洗浄は各15 min行った。基板洗浄後、低温プラズマ処理装置を用いて5 minのプラズマ処理を行った。

#### 3.2.5.2 p型半導体層

p型半導体層には Heraeus 製 PEDOT:PSS(CLEVIOS PVP AI 4083)を用いた。PEDOT:PSSは塗布前に0.2 μm PVDF フィルターを用いて濾過した。プラズマ処理後のFTO基板上にPEDOT:PSS溶液を100 μl滴下し、5000 r.p.m、50 secの条件でスピコートした。その後、180 °Cのホットプレートで20 minアニール処理を行った。p型半導体層の成膜は大気環境下で行った。

### 3.2.5.3 ペロブスカイト層

1 M  $\text{EDA}_{0.01}(\text{GA}_{0.06}(\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2})_{0.94})_{0.98}\text{SnI}_2\text{Br}$  + 3 mol%  $\text{GeI}_2$  + 10 mol%  $\text{SnF}_2$  前駆体溶液 ( $\text{ASnI}_2\text{Br}$  インク) は、1.00 M  $\text{SnI}_2$ 、0.74 M  $\text{FABr}$ 、0.18 M  $\text{CsBr}$ 、0.06 M  $\text{GABr}$ 、0.01 M  $\text{EDABr}_2$ 、0.10 M  $\text{SnF}_2$ 、0.03 M  $\text{GeI}_2$  を  $\text{DMF:DMSO}$  (4:1, v/v) 中で 2 時間混合して準備した。溶液はグローブボックス ( $\text{N}_2$  環境下) で準備した。

$\text{PhSiH}_3$  溶液は、クロロベンゼンに  $\text{PhSiH}_3$  を溶解し、0.1 mM、0.5 mM、2.5 mM の溶液を調製することで準備した。溶液はグローブボックス ( $\text{N}_2$  環境下) で準備した。

ペロブスカイト層はアンチソルベント法によるスピコートを用いて製膜した。PEDOT:PSS を成膜した基板に 0.2  $\mu\text{m}$  PTFE フィルターでろ過した  $\text{ASnI}_2\text{Br}$  インクを 50  $\mu\text{l}$  滴下し、スピコーターを用いて 5000 r.p.m 50 sec の条件でスピコートした。回転開始から 15 sec の段階で基板表面にクロロベンゼン 500  $\mu\text{l}$  を滴下し、ペロブスカイト結晶を析出させた。回転終了後の基板は 70  $^\circ\text{C}$  に加熱したホットプレート上で 10 min 焼成し、結晶化を完了させた。

ペロブスカイト層はスピコートを用いて  $\text{PhSiH}_3$  表面パッシベーションが行われた。ペロブスカイト層を製膜した基板をスピコーターで 5000 r.p.m 50 sec の条件で回転した。回転開始から 10 sec の段階で基板表面に  $\text{PhSiH}_3$  溶液を 30  $\mu\text{l}$  滴下し、表面パッシベーションを施した。回転終了後の基板は 70  $^\circ\text{C}$  に加熱したホットプレート上で 5 min 焼成した。

### 3.2.5.4 n 型半導体層

n 型半導体層には  $\text{C}_{60}$  を用いており、真空蒸着法にて  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  の圧力下で 30 nm 成膜した。

### 3.2.5.5 短絡防止層および対極

真空蒸着法にて  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  の圧力下で、短絡防止層として BCP を 7 nm、対極として Ag (150 nm) をそれぞれ成膜した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の XRD パターンと膜厚

図 3.3.1.1 および表(3.3.1.1)は、ASnI<sub>2</sub>Br インクから調製した ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の XRD パターンを示している。13.88 °、24.52 °、28.40 °、31.92 ° はそれぞれ(110)、(202)、(220)、(122)と割り当てられた。これらのピークは、前掲論文[114]と同じであった。結晶サイズは、XRD ピークの半値全幅(FWHM)から次のように計算した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3.1.1)$$

ここで、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (CuK $\alpha$ )、 $\beta$ : FWHM、 $\theta$ : XRD ピーク、K: 0.94(シェラー定数)である。0.1 mM、0.5 mM、および 2.5 mM PhSiH<sub>3</sub> 溶液によるパッシベーション後、(110)ピークは 13.88 ° から 13.86 ° (0.1 mM)、13.85 ° (0.5 mM)、および 13.84 ° (2.5 mM)にそれぞれシフトした。格子が 6.374 Å から 6.383 Å(0.1 mM)、6.387 Å(0.5 mM)、および 6.390 Å(2.5 mM)にそれぞれわずかに拡大していることがわかる。PhSiH<sub>3</sub> と FA の直径は、それぞれ 290 μm と 253 μm であり[119][120]、PhSiH<sub>3</sub> または酸化物は FA よりも少し大きい。このことから、酸化された PhSiH<sub>3</sub> が格子内に拡散している可能性があることを示唆している。図 3.3.1.2 に示すように、PhSiH<sub>3</sub> パッシベーション後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層の厚さは、PhSiH<sub>3</sub> 濃度が高いほど厚くなり、PhSiH<sub>3</sub> または酸化生成物の一部が ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 膜に含浸したことを示唆している。Sn ペロブスカイト表面を 2-チオフェンメチルアンモニウムヨウ素で不動態化した場合においても、表面不動態化後の格子膨張に関する同様の結果が報告されている[121]。

表(3.3.1.1) PhSiH<sub>3</sub> パッシベーションによる(110)ピークのパラメータ

| PhSiH <sub>3</sub> concentration in chlorobenzene [mM] | 2θ [°] | FWHM β [°] | Crystal size D [nm] | Lattice spacing d [Å] |
|--|--------|------------|---------------------|-----------------------|
| 0.0  | 13.88  | 0.10       | 87                  | 6.374                 |
| 0.1  | 13.86  | 0.08       | 103                 | 6.383                 |
| 0.5  | 13.85  | 0.08       | 109                 | 6.387                 |
| 2.5  | 13.84  | 0.09       | 90                  | 6.390                 |

ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br.

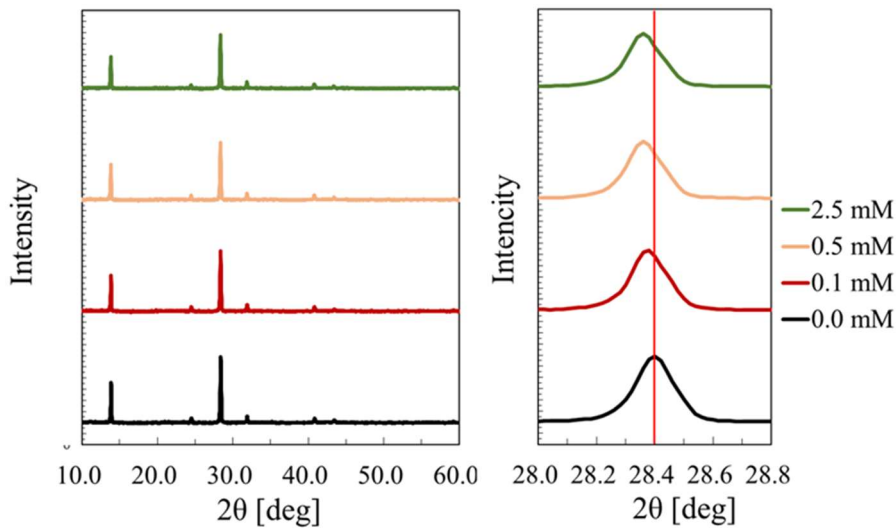


図 3.3.1.1 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)の前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK:  
EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の XRD パターン(X mM はクロロベンゼン中の  
PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

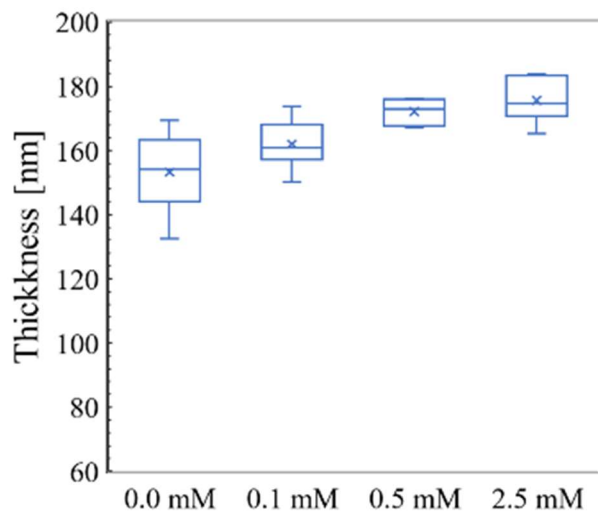


図 3.3.1.2 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)の前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK:  
EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の膜厚(X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を  
表す、1 条件につき 2 枚作成、サンプル 1 枚につき 3 箇所測定)

図 3.3.1.3 に、PhSiH<sub>3</sub> パッシベーション前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 膜の Williamson-Hall プロットを示す。Williamson-Hall プロットは XRD パターンから計算されたものである。パッシベーション後、傾きは小さくなった。これは、PhSiH<sub>3</sub> 溶液がペロブスカイト層の最上層

を膨潤させ、ペロブスカイト層内に拡散したことを示唆している。その後、70 °Cで焼成し、この工程で結晶が大きくなったと考えられる。先行研究でも表面不動態化後に結晶成長が見られるという報告がされている[110]、[122]。

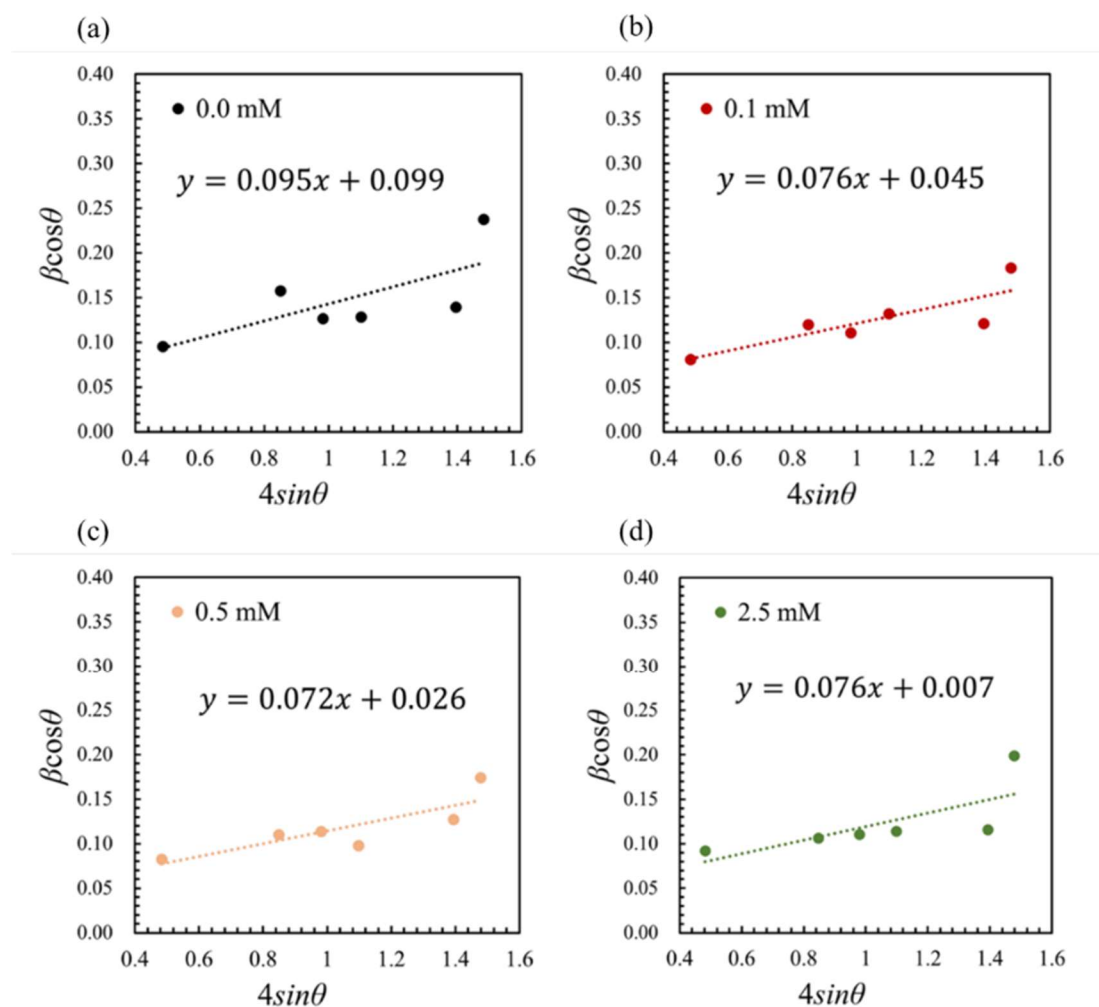


図 3.3.1.3 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)の前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の Williamson-Hall プロット (X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

### 3.3.2 SEM 画像

図 3.3.2.1 と 3.3.2.2 に、PhSiH<sub>3</sub> パッシベーション前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 膜の SEM 像と粒度分布を示す。粒度分布は SEM 像から算出した。PhSiH<sub>3</sub> 溶液の濃度が高くなるにつれて、粒径は 500 nm(分布の中心)から 600 nm まで少し大きくなった。これは、PhSiH<sub>3</sub> 溶



液が、アモルファスまたは小さな結晶で覆われた Sn-PVK 結晶粒の境界を貫通しているためと推定される。ベークして不動態化溶媒を除去した後、これらの非晶質結晶や小さな結晶が再結晶して結晶粒が大きくなったと考えられる。

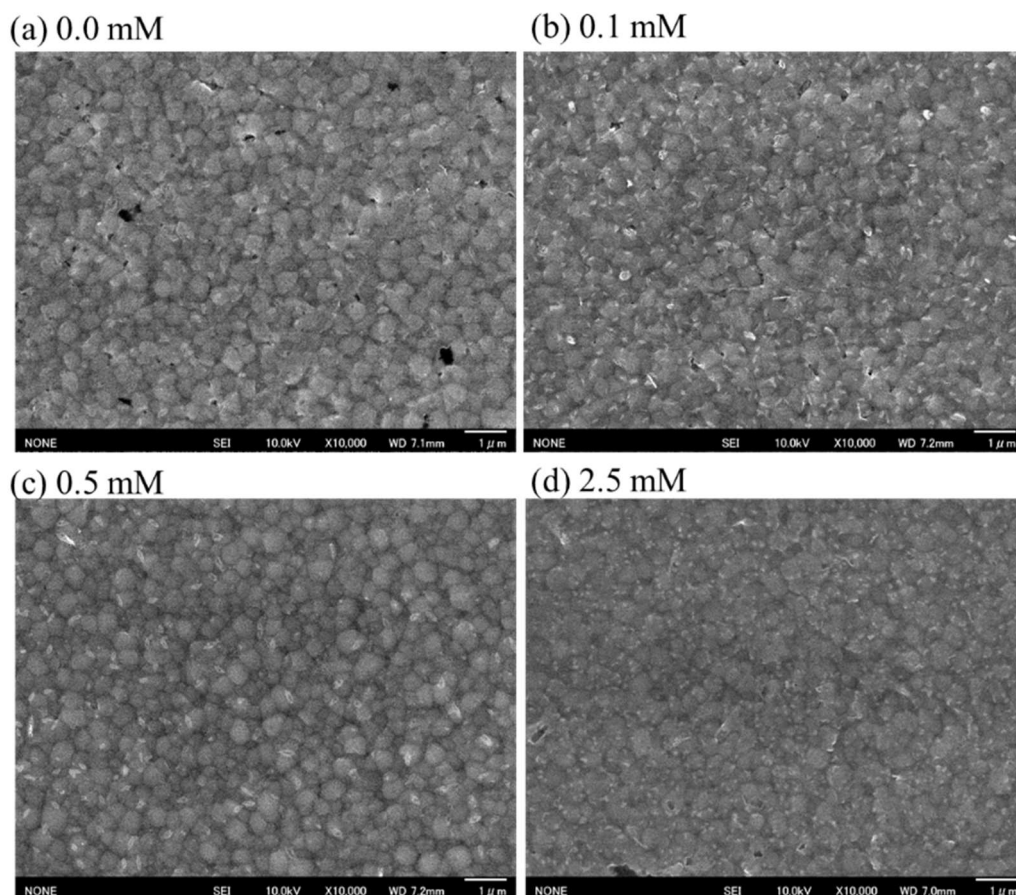


図 3.3.2.1 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)の前後の A<sub>SnI<sub>2</sub>Br</sub>-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の SEM 画像(X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

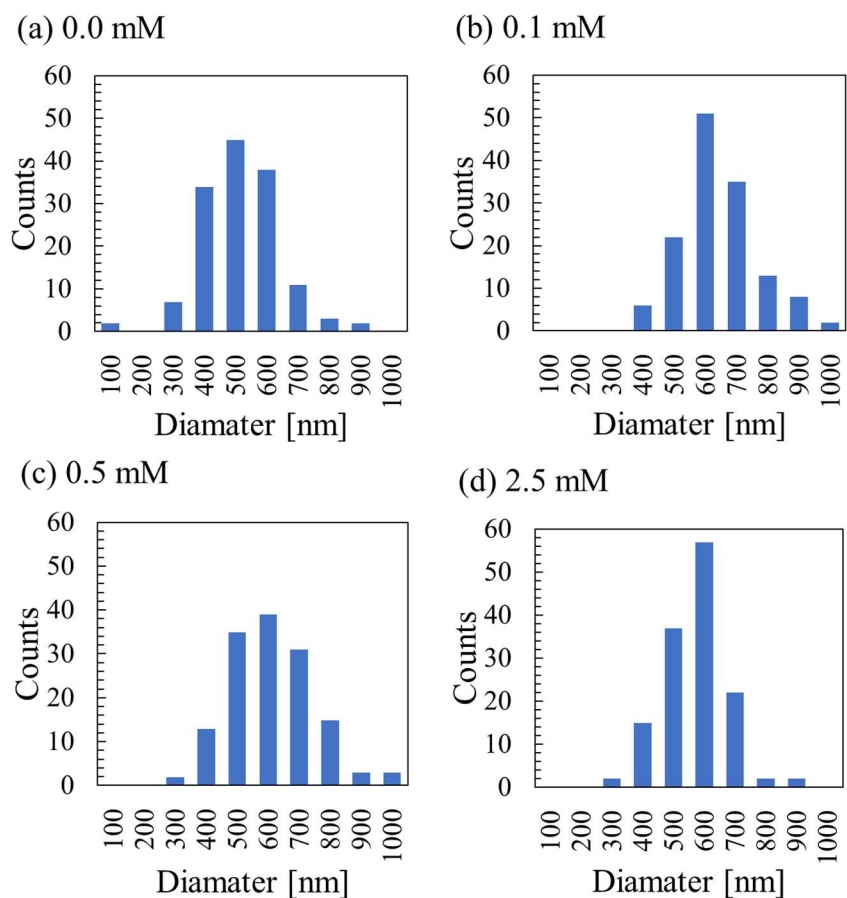


図 3.3.2.2 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)の前後の A-SnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の SEM 画像から算出された粒径分布(X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

### 3.3.3 ペロブスカイト層の Sn3d ピーク評価

図 3.3.3.1 に A-SnI<sub>2</sub>Br 膜の XPS の Sn3d ピークを示す。0.5 mM PhSiH<sub>3</sub> 溶液による表面処理 (パッシベーション) 前にて、Sn ペロブスカイト表面と表面から 20 nm の深さの Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+ Sn<sup>4+</sup>) 比は、それぞれ 0.61 と 0.83 であり、Sn<sup>4+</sup> 濃度は表面で高くなった。一方、表面処理(パッシベーション)後、Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+ Sn<sup>4+</sup>)比はそれぞれ 0.74(表面)と 0.88(20 nm 深さ)に増加した。このことからパッシベーション前後の表面で比率の大きな差が観察され、表面の Sn<sup>4+</sup>が PhSiH<sub>3</sub> によって還元されていることを示唆している。表面から 20 nm の深さにおける Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+ Sn<sup>4+</sup>)のわずかな差は、PhSiH<sub>3</sub> 溶液の一部が Sn-PVK 層に拡散し、膜内部の Sn<sup>4+</sup>も減少したというこれまでの説明を裏付けている。

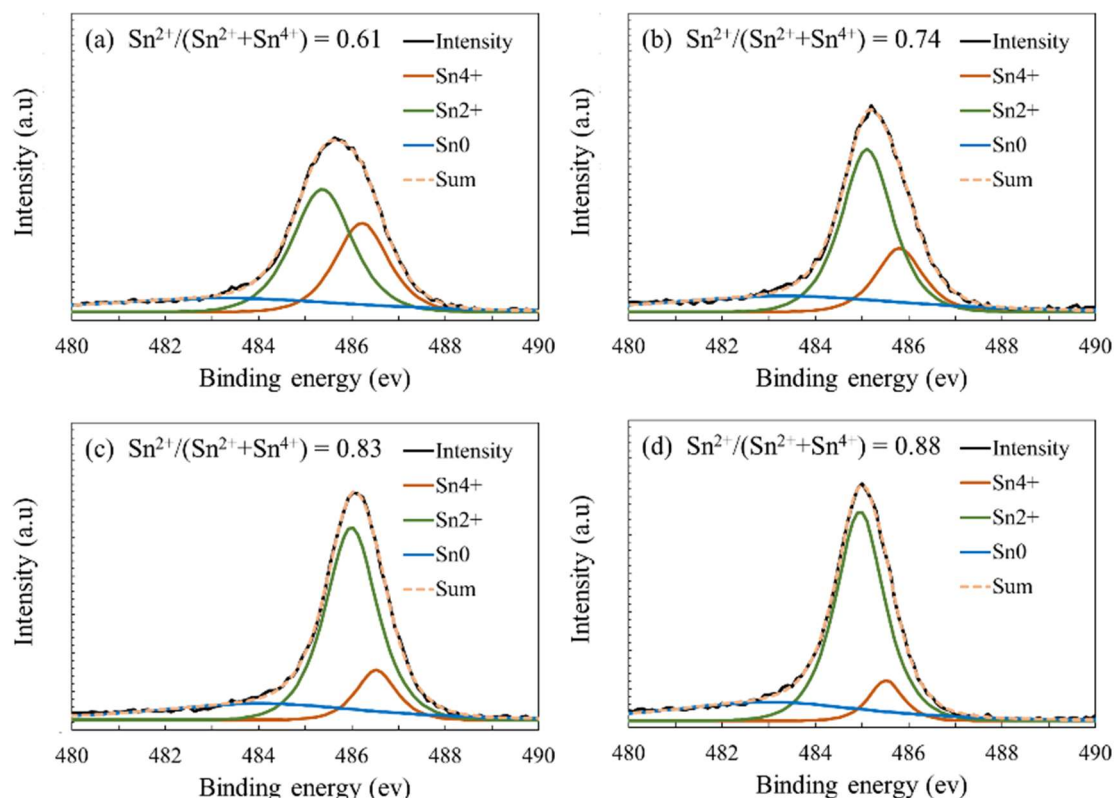
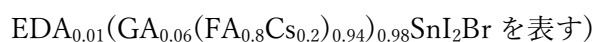


図 3.3.3.1 ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の XPS の Sn3d ピーク (a) PhSiH<sub>3</sub> 処理 (パッシベーション) なしのペロブスカイト (深さ : 0 nm)、(b) PhSiH<sub>3</sub> 処理 (パッシベーション) ありのペロブスカイト (深さ : 0 nm)、(c) PhSiH<sub>3</sub> 処理 (パッシベーション) なしのペロブスカイト (深さ : 20 nm)、(d) PhSiH<sub>3</sub> 処理 (パッシベーション) ありのペロブスカイト (深さ : 20 nm) (クロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度は 0.5mM、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK:



### 3.3.4 Sn<sup>4+</sup>の還元メカニズムの検証

PhSiH<sub>3</sub> による Sn<sup>4+</sup>の還元を証明するため、モデル反応として 4 価のハロゲン化錫材料である SnBr<sub>4</sub> または SnI<sub>4</sub> と PhSiH<sub>3</sub> (1:1 mol 比) を DMF 溶媒中で混合した。この溶液を室温で一定時間保持した後、ガラス基板の上にスピコートし、試料を焼成した。XPS で測定した Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+Sn<sup>4+</sup>) 比は、図 3.3.4.1 (a) に示すように、SnBr<sub>4</sub> と PhSiH<sub>3</sub> の反応時間が増加するとともに大きくなった。一方、SnI<sub>4</sub> も PhSiH<sub>3</sub> によって還元され、Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+Sn<sup>4+</sup>) 比は反応時間の増加とともに大きくなったが、Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+Sn<sup>4+</sup>) 比の値は SnBr<sub>4</sub> よりも小さかった (図 3.3.4.1 (b))。ASnI<sub>3</sub>-PVK-PV に対する PhSiH<sub>3</sub> による表面処理 (不動態化) は、図 3.3.3.2 および表 (3.3.4.1) に示すように有効ではなかった。ASnI<sub>3</sub>-PVK-PV の光

起電力性能は、PhSiH<sub>3</sub>による表面処理(パッシベーション)後も向上しなかったが、これはPhSiH<sub>3</sub>のSnI<sub>4</sub>に対する還元能力が低いと考えられる。SnBr<sub>4</sub>(モデル化合物)の電子親和力は1.33 eVであり、SnI<sub>4</sub>(モデル化合物)の電子親和力(1.74 eV)よりも小さい[123]。これらのデータから、Brイオンを含むSn<sup>4+</sup>は、Iイオンを含むSn<sup>4+</sup>よりもSn<sup>2+</sup>に還元されやすいと推測される。PhSiH<sub>3</sub>パッシベーションは、Brを含まないASnI<sub>3</sub>よりもBrを含むASnI<sub>2</sub>Brの方が効果的である。

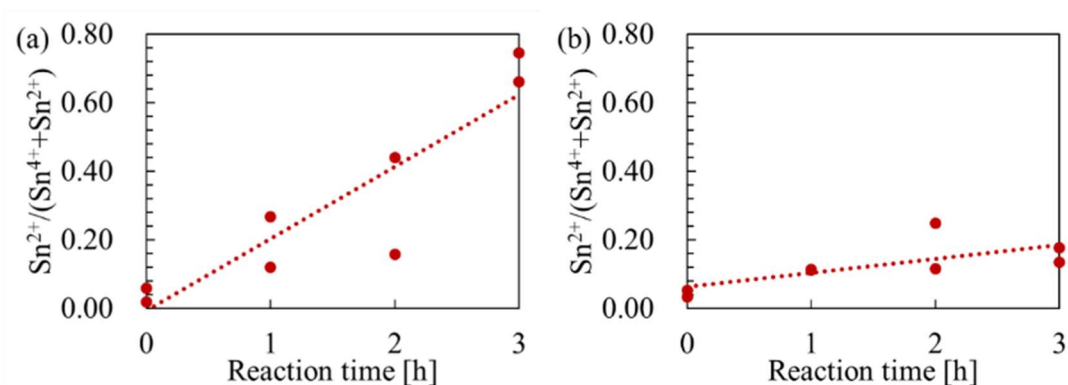


図 3.3.4.1 (a)SnBr<sub>4</sub>と PhSiH<sub>3</sub>の混合物、(b)SnI<sub>4</sub>と PhSiH<sub>3</sub>の混合物の XPS によって測定された Sn<sup>2+</sup>/(Sn<sup>2+</sup>+ Sn<sup>4+</sup>)比

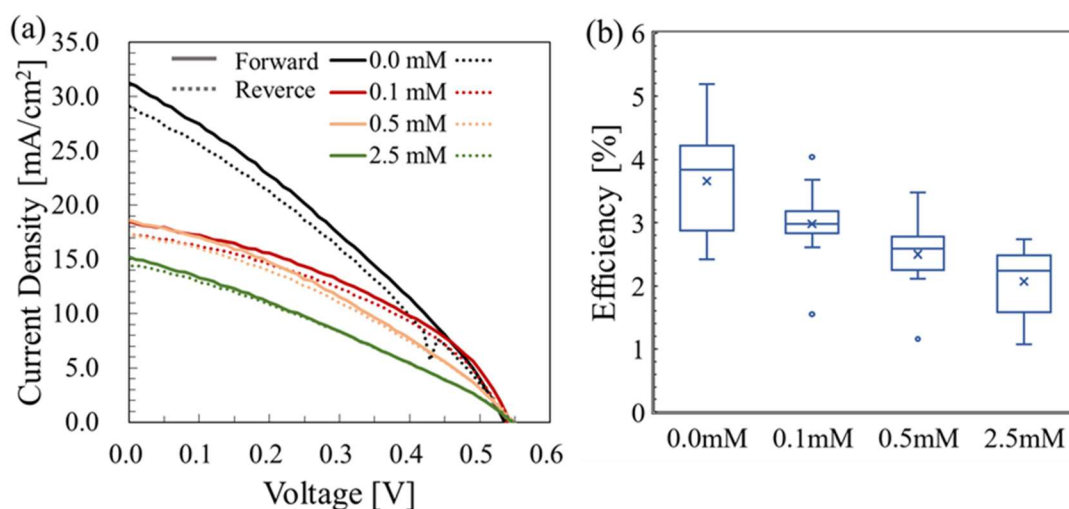


図 3.3.4.2 PhSiH<sub>3</sub>パッシベーション前後のASnI<sub>3</sub>-PVK-PVの(a)J-V曲線、(b)効率の箱ひげ図 (セル構造: Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>3</sub>-PVK/C60/BCP/Ag、ASnI<sub>3</sub>-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>3</sub>、X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub>濃度を表す、1条件につき4枚作成、サンプル1枚につき3箇所測定)

表(3.3.4.1) ASnI<sub>3</sub>-PVK-PV の太陽光発電性能(AM-1.5G 照射)

| PhSiH <sub>3</sub><br>concentration in<br>chlorobenzene<br>[mM] | Efficiency<br>[%] | FF   | Voc [V] | J <sub>sc</sub><br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Rs [Ω] | Rsh<br>[kΩ] |
|---|-------------------|------|---------|--|--------|-------------|
| 0.0 (Forward)   | 5.19              | 0.31 | 0.53    | 31.24                                    | 91.46  | 0.17        |
| 0.0 (Reverse)   | 4.84              | 0.31 | 0.54    | 29.08                                    | 118.70 | 0.26        |
| 0.1 (Forward)   | 4.04              | 0.40 | 0.54    | 18.49                                    | 90.20  | 0.41        |
| 0.1 (Reverse)   | 3.84              | 0.41 | 0.54    | 17.31                                    | 109.39 | 1.37        |
| 0.5 (Forward)   | 3.47              | 0.34 | 0.54    | 18.60                                    | 140.55 | 0.29        |
| 0.5 (Reverse)   | 3.33              | 0.35 | 0.55    | 17.44                                    | 146.81 | 0.44        |
| 2.5 (Forward)   | 2.51              | 0.30 | 0.55    | 15.21                                    | 217.55 | 5.49        |
| 2.5 (Reverse)   | 2.50              | 0.32 | 0.55    | 14.40                                    | 258.02 | 0.73        |

Solar cell structure: Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>3</sub>-PVK/C60/BCP/Ag,  
ASnI<sub>3</sub>-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>3</sub>.

XPS に対する Si の感度が低いためか、パッシベーション後にペロブスカイト層上に Si2p に帰属されるピーク(98-103 eV)が明確に検出されなかったため(図 3.3.4.3)、モデル反応を行った。図 3.3.4.4 に SnBr<sub>4</sub> と PhSiH<sub>3</sub> を反応させた後の IR スペクトルの変化を示す。PhSiH<sub>3</sub> は 950-800 cm<sup>-1</sup> と 2280-2080 cm<sup>-1</sup> に Si-H に帰属される特徴的なピークを持つが、反応後、Si-H のピークは小さくなり、Si-O-Si に帰属される 1130-1000 cm<sup>-1</sup> の新しい吸収が現れた。これらの結果は、図 3.2.3.4 に示した反応スキームを支持するものである。PhSiH<sub>3</sub> の H<sup>-</sup>(水素化物イオン)が還元種であることはよく知られており、H<sup>-</sup>は Sn<sup>4+</sup>に電子を与え、Sn<sup>2+</sup>と H<sup>-</sup>の酸化生成物、例えば H<sub>2</sub>を形成する。また PhSiH<sub>3</sub> は酸化されてシロキサンオリゴマーを形成すると考えられる。

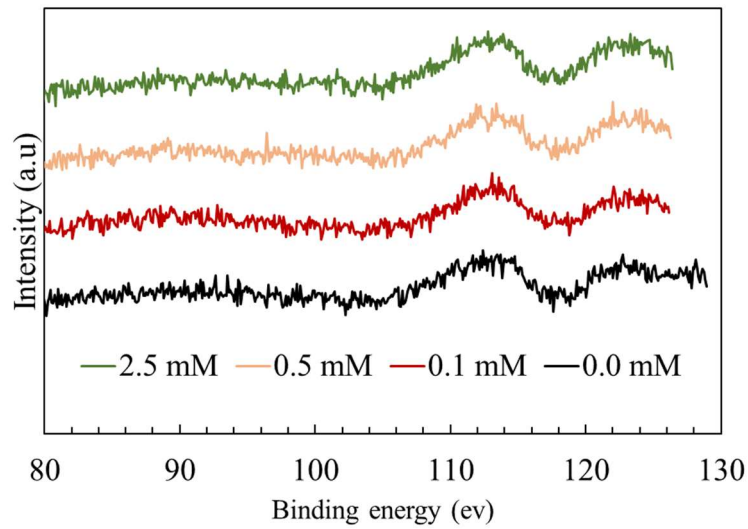


図 3.3.4.3 PhSiH<sub>3</sub> パッシベーション前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の XPS の Si2p ピーク (深さ: 0 nm) (ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

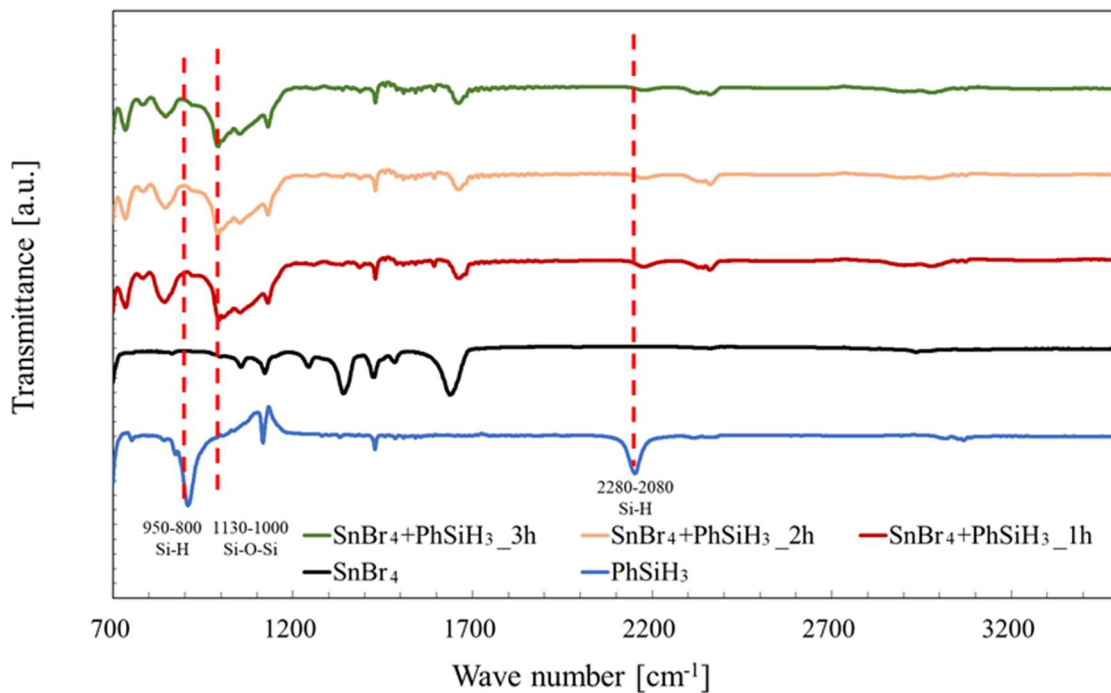


図 3.3.4.4 SnBr<sub>4</sub> を PhSiH<sub>3</sub> と反応させたときの IR スペクトルの変化

### 3.3.5 太陽電池性能

図 3.3.5.1 (a)、表(3.3.5.1)は、 $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)前後における  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の太陽光発電性能を示す。パッシベーション後、効率はそれぞれ 3.65 %から 4.03 %(0.1 mM パッシベーション)、5.50 %(0.5 mM パッシベーション)、および 5.20 % (2.5 mM パッシベーション)に向上した。箱ひげ図を図 3.3.5.2 に示す。効率の向上は、0.5 ~2.5 mM のパッシベーションで横ばいになった(図 3.3.5.2 (a))。パッシベーション後、 $V_{oc}$  はわずかに改善された(図 3.3.5.2 (c))。FF と  $J_{sc}$  で大きな改善が観察された (図 3.3.5.2 (b)、(d))。表面不動態化後、 $R_s$  と  $R_{sh}$  はそれぞれ減少および増加した(図 3.3.5.2 (e)、(f))。

図 3.3.5.1 (b)に  $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)前後の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の EQE を示す。処理(パッシベーション)前後の EQE 曲線の形状に変化はなく、計算される電流の順序は、観測された  $J_{sc}$  の順序と同じであった。処理(パッシベーション)前の試料と 0.1 mM 処理(パッシベーション)後の試料の  $J_{sc}$  は、計算値と一致しなかった。これは、MPPT 測定によって後述するように、これらのサンプルが不安定であったためである。I-V 測定中に、これらのサンプルは劣化し、I-V 測定の後、損傷したサンプルを用いて外部量子効率を測定したため、計算された電流値は、観測された  $J_{sc}$  よりも低くなったと考えられる。

図 3.3.5.1 (c)は、 $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)前後の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の効率変化を、一定照度下でモニターした MPPT で示している。 $\text{PhSiH}_3$  処理(パッシベーション)をしていないデバイスは減衰が早く、500 秒の照射で効率は 4.92 %から 4.63 %に低下した。一方、 $\text{PhSiH}_3$  処理(パッシベーション)(0.5 mM)を施したデバイスの効率は、5.61 %から 5.49 %に低下し、低下幅も小さくなった。これらの結果は、 $\text{PhSiH}_3$  処理(パッシベーション)が  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  の安定性を向上させることを示している。

図 3.3.5.1 (d)に、 $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)前後の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  層の PL スペクトルを示す。表面パッシベーション後、PL スペクトルのピークは 765 nm から 760 nm にシフトした。伝導帯や価電子帯近傍にある浅いトラップの密度が低下すると、PL ピークが低波長にシフトすることが報告されている[124]。 $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)により、Sn ペロブスカイト層の表面欠陥が減少した可能性が高い。

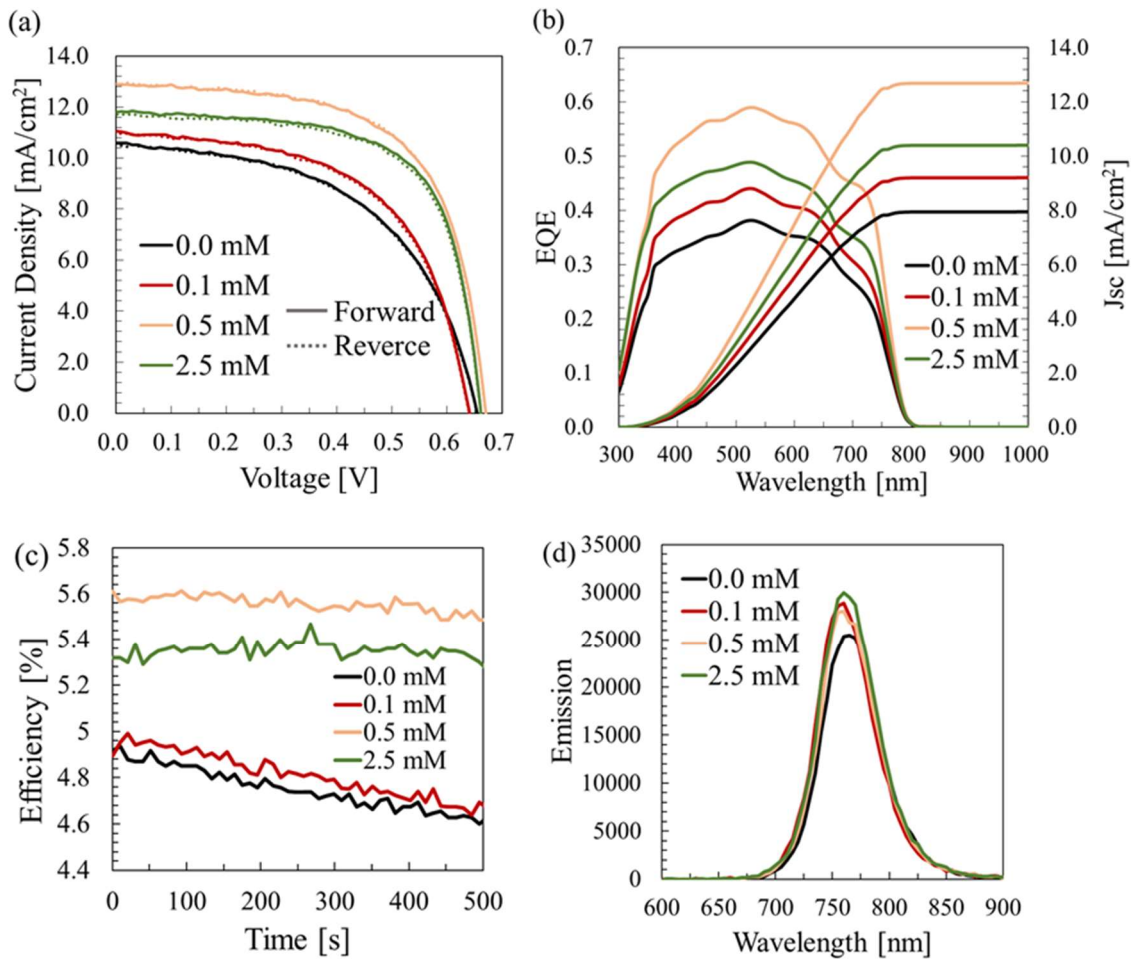


図 3.3.5.1 ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の(a)J-V 特性、(b)EQE、(c)MPPT、(d)PVK 層の PL スペクトル(構造: Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60/BCP/Ag、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、X mM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)



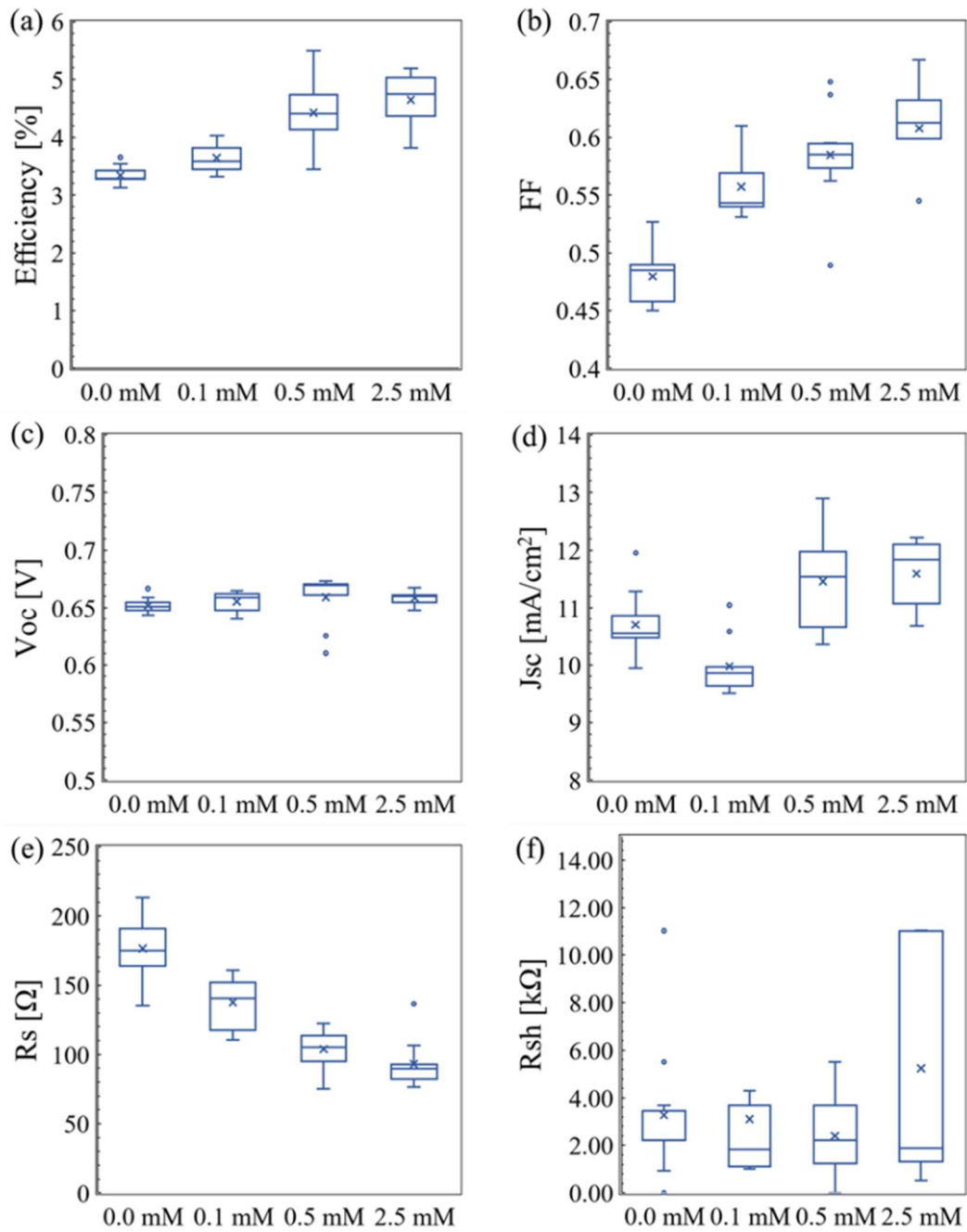


図 3.3.5.2 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV 性能の箱ひげ図、(a)効率、(b)FF、(c)Voc、(d)Jsc、(e)Rs、(f)Rsh(構造:Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60/BCP/Ag、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、XmM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す、1 条件につき 4 枚作成、サンプル 1 枚につき 3 箇所測定)

表(3.3.5.1) ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の太陽光発電性能(AM-1.5G 照射)

| PhSiH <sub>3</sub><br>concentration in<br>chlorobenzene<br>[mM] | Efficiency<br>[%] | FF   | Voc [V] | J <sub>sc</sub><br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Rs [Ω] | Rsh<br>[kΩ] |
|---|-------------------|------|---------|--|--------|-------------|
| 0.0 (Forward)   | 3.65              | 0.52 | 0.65    | 10.60                                    | 135.30 | 11.02       |
| 0.0 (Reverse)   | 3.64              | 0.53 | 0.65    | 10.49                                    | 146.26 | 5.51        |
| 0.1 (Forward)   | 4.03              | 0.57 | 0.64    | 11.05                                    | 110.32 | 4.30        |
| 0.1 (Reverse)   | 3.96              | 0.57 | 0.47    | 10.96                                    | 106.28 | 5.56        |
| 0.5 (Forward)   | 5.50              | 0.64 | 0.67    | 12.90                                    | 75.25  | 3.67        |
| 0.5 (Reverse)   | 5.48              | 0.63 | 0.67    | 12.90                                    | 75.25  | 11.02       |
| 2.5 (Forward)   | 5.20              | 0.67 | 0.66    | 11.79                                    | 76.51  | 1.57        |
| 2.5 (Reverse)   | 5.10              | 0.66 | 0.66    | 11.70                                    | 71.58  | 11.02       |

Solar cell structure: Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60/BCP/Ag,

ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br.

表面処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の IQE(図 3.3.5.3)は、300 nm から 550 nm の波長領域では、EQE とほぼ同じであった。一方、550 nm から 700 nm の範囲では、IQE は EQE よりも大きくなった。この波長領域では光の一部が透過するため、光入射方向の前側から後側に向かって、膜中でより均一に励起が起こる。ASnI<sub>2</sub>Br では、電子の拡散長が正孔の拡散長よりも小さい。逆構造の電子は、ASnI<sub>2</sub>Br 膜中で、電子輸送層(C60)と接触しながら、表側から裏側に向かって拡散しなければならない。そのため、ASnI<sub>2</sub>Br 層の裏側で光発生した電子は、ASnI<sub>2</sub>Br 層の表側で準備された電子よりも容易に収集される。300-550 nm の範囲では、電子は表側で発生し、逆に 550-700 nm の範囲では、電子は ASnI<sub>2</sub>Br 膜の表側と裏側の両方で発生する。このため、550-700 nm の領域では、IQE が EQE よりも大きくなると考えられる。

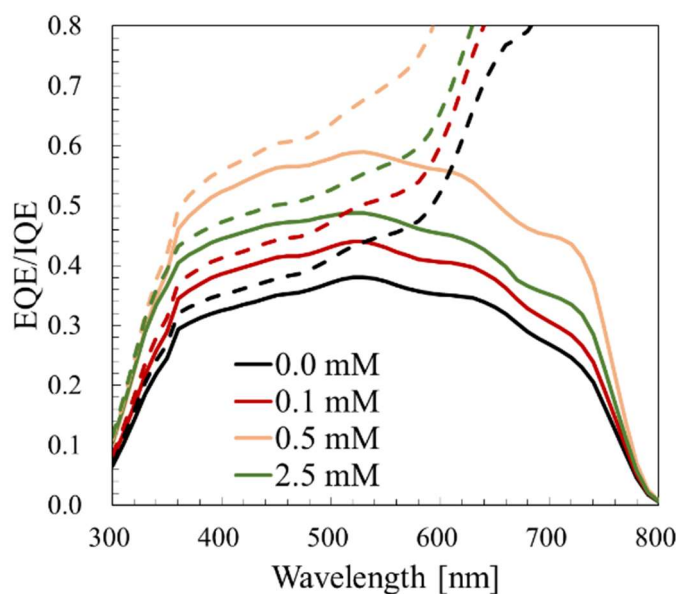


図 3.3.5.3 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)前後の EQE と IQE (構造:Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60/BCP/Ag、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、XmM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

### 3.3.6 ペロブスカイト層のエネルギーダイアグラム

図 3.3.6.1 (d)は、処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の構成要素のエネルギーダイアグラムを示す。処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br 層のバンドギャップは、UV-VIS スペクトル(図 3.3.6.1 (a))および Tauc プロット(図 3.3.6.1 (b)、図 3.3.6.2)によって得られたものである。また VBM は PYS 測定(図 3.3.6.1 (c)、図 3.3.6.3)、フェルミ準位はケルビンプローブによって得られたものである。処理(パッシベーション)の前後で Sn-PVK のバンド図は変化しなかった。このことから処理(パッシベーション)後の効率の向上は、エネルギー図の変化では説明されず、粒子の成長、電子輸送層として機能する Sn-PVK 層と C60 層の間の接触の改善によって説明される。

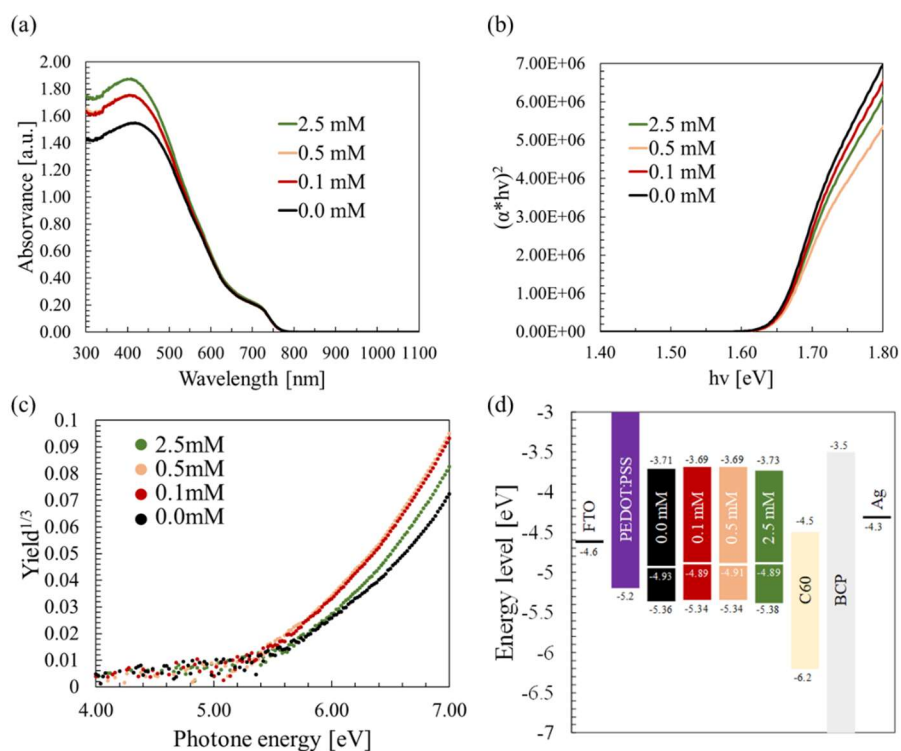


図 3.3.6.1 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)前後の(a)UV-vis スペクトル、(b)Tauc プロット、(c)PYS、(d)ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層のエネルギーダイアグラム、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、XmM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

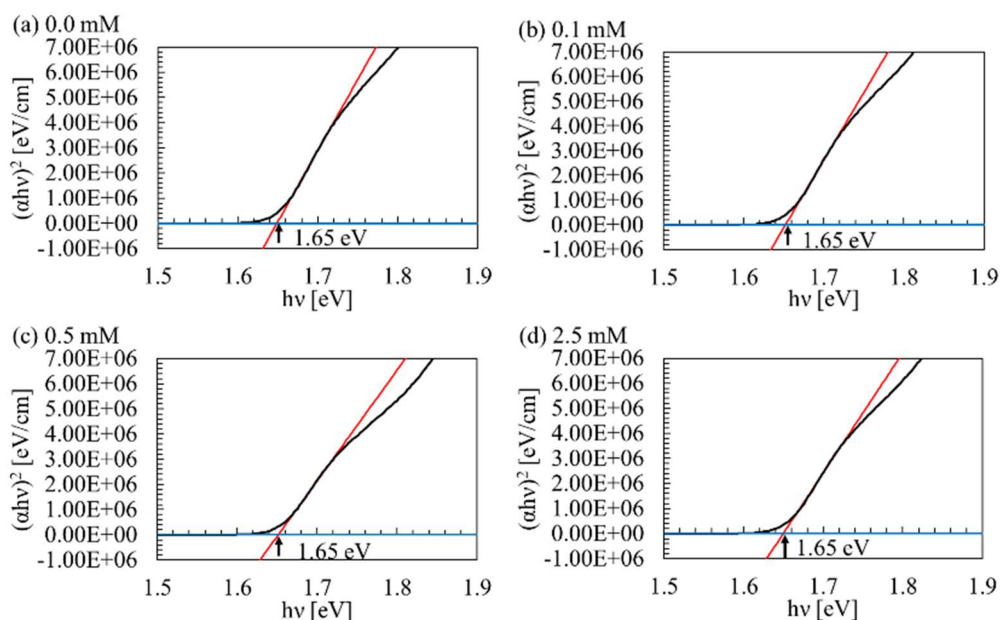


図 3.3.6.2 Tauc プロットから計算された PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)前後 ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層のバンドギャップ、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK: EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>CS<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br、XmM はクロロベンゼン中の PhSiH<sub>3</sub> 濃度を表す)

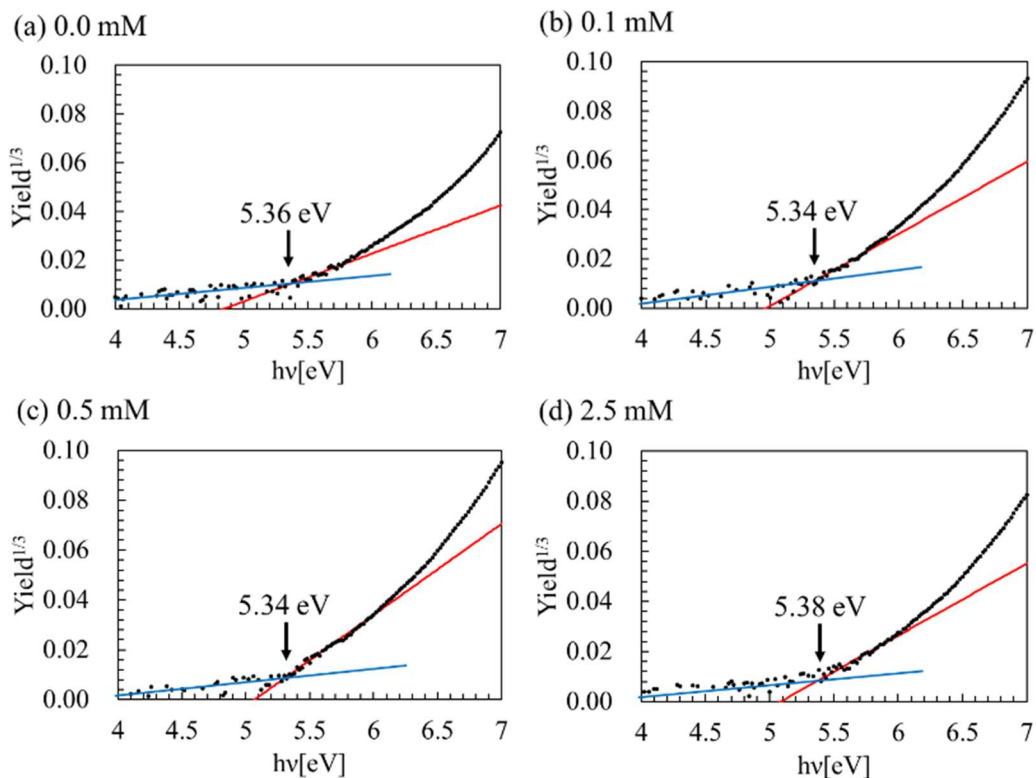


図 3.3.6.3 PYS から計算された  $\text{PhSiH}_3$  処理(パッシベーション)前後の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  層の VBM、 $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK: EDA}_{0.01}(\text{GA}_{0.06}(\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2})_{0.94})_{0.98}\text{SnI}_2\text{Br}$ 、X mM はクロロベンゼン中の  $\text{PhSiH}_3$  濃度を表す)

### 3.3.7 ペロブスカイト層/電子輸送層の界面の接触改善

図 3.3.7.1 (a)は、 $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パッシベーション)前後の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  層の PL 減衰を示す。Glass/PVK はガラス上に作製したペロブスカイト層の PL 減衰曲線を表す。減衰定数は 3.98 ns(Glass/PVK)であった。一方、ペロブスカイト層の表面を  $\text{PhSiH}_3$  で処理(パッシベーション)した場合、PL 減衰は 4.14 ns(Glass/PVK/ $\text{PhSiH}_3$ )となり、 $\text{PhSiH}_3$  処理(パッシベーション)がペロブスカイト層内/上の欠陥濃度(電荷再結合中心濃度)を減少させるという実験結果を裏付けている。ペロブスカイト層上に C60 を蒸着すると、減衰定数は 3.98 ns(Glass/PVK)から 3.26 ns(Glass/PVK/C60)と速くなり、ペロブスカイト層から C60 層へ電子が注入されていることがわかった。ペロブスカイト層の表面を  $\text{PhSiH}_3$  で処理(パッシベーション)し、C60 を蒸着した場合、減衰定数は 4.14 ns(Glass/PVK/ $\text{PhSiH}_3$ )から 2.24 ns(Glass/PVK/ $\text{PhSiH}_3$ /C60)に短くなった。また、非放射再結合寿命および放射再結合寿命の遷移確率  $A_1$ 、 $A_2$  より求められる非放射再結合の割合  $A_1/A_1+A_2$  が  $\text{PhSiH}_3$  表面処理(パ

ッシベーション)によって減少することが確認された(表(3.3.7.1))。これらの結果は、PhSiH<sub>3</sub>によるペロブスカイト層の表面パッシベーションによって、界面の欠陥が修復され、ペロブスカイト層から C60 への電子注入が改善されたという説明を強く支持している。

図 3.3.7.1 (b)は、PhSiH<sub>3</sub>表面処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層上の水滴の接触角を示す。表面パッシベーション後、接触角は大きくなり、ペロブスカイト表面がより疎水性になったことが示された。この結果は、PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)により、疎水性の C60 とパッシベーション後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層の疎水性表面との間に良好な接触が得られたという説明を裏付けている。

図 3.3.7.1 (c)は、PhSiH<sub>3</sub>表面処理(パッシベーション)前後の ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の Cole-Cole プロットを示す。表面処理(パッシベーション)後、直列抵抗 R<sub>s</sub> は 28 Ω から 10 Ω に減少し、再結合抵抗はバルク R<sub>2</sub> で 308 Ω から 316 Ω、界面 R<sub>1</sub> で 103 Ω から 141 Ω に増加した。これらの結果も、C60 層とペロブスカイト層の接触が改善され、ペロブスカイト層から C60 層への電荷注入が促進され、その結果、PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)後に J<sub>sc</sub> が向上したというこれまでの説明を裏付けている。表面パッシベーションによって(特性を低下させることなく)ETL と Sn-PVK 層の接触が改善され、効率が向上したことを示す報告がいくつかある[111]、[125]。シロキサン層の挿入による Sn<sup>4+</sup>濃度の低下とペロブスカイト層と C60 間の界面の接触改善の両方が、効率の改善に関与したと考えられる。

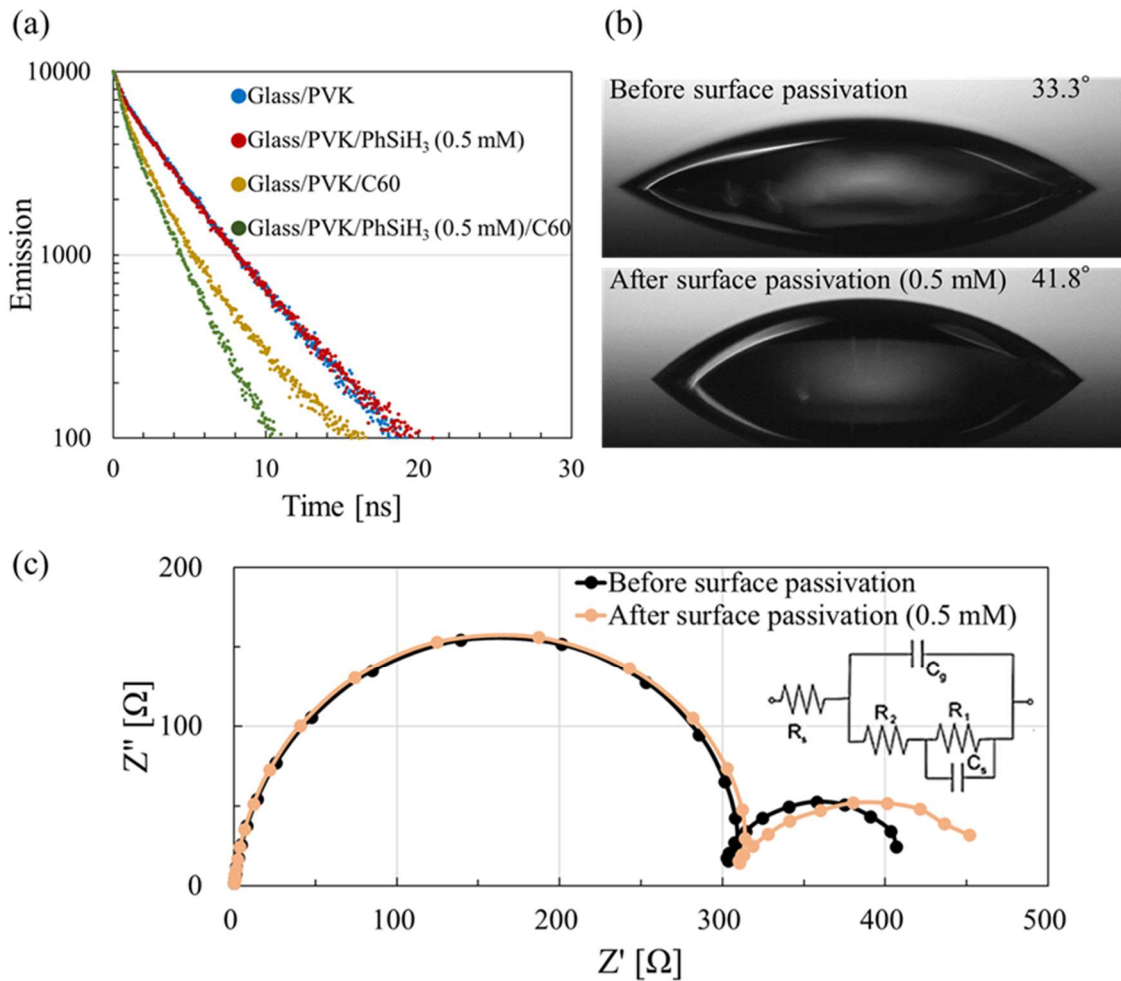
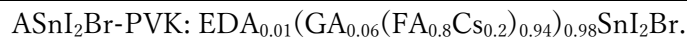


図 3.3.7.1 PhSiH<sub>3</sub> 処理(パッシベーション)前後の(a)ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の PL 減衰曲線、(b)ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層上の水滴の接触角、(c)ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の Cole-Cole プロット

表(3.3.7.1) C60 を蒸着した ASnI<sub>2</sub>Br-PVK の PL 減衰と非放射再結合の割合

| Structure                                 | Decay constant [ns] | A1/A1+A2 [%] |
|---|---------------------|--------------|
| Glass/PVK/C60                             | 3.26                | 80.6         |
| Glass/PVK/PhSiH <sub>3</sub> (0.5 mM)/C60 | 2.24                | 49.7         |



### 3.4 まとめと今後の課題

ASnI<sub>2</sub>Br-PVK-PV の光起電力性能は、PhSiH<sub>3</sub> によるペロブスカイト層の表面処理(パッシベーション)によって向上した。表面処理(パッシベーション)後の疎水性表面と

ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 層に蓄積された Sn<sup>4+</sup>濃度の減少が効率向上の原因であると結論した。この結果は、表面処理(パッシベーション)後の PL 減衰の速さ(ASnI<sub>2</sub>Br-PVK から C60 層への高速電子注入)、表面処理(パッシベーション)後の直列抵抗の低さ、電荷再結合抵抗の高さによって説明される。PhSiH<sub>3</sub> は、ペロブスカイト膜上に蓄積した Sn<sup>4+</sup>を減少させ、ペロブスカイト層と C60 層の接触を改善するのに有効であることが証明された。

本研究では Glass/FTO/PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60/BCP/Ag、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK:EDA<sub>0.01</sub>(GA<sub>0.06</sub>(FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>)<sub>0.94</sub>)<sub>0.98</sub>SnI<sub>2</sub>Br の構造をもつペロブスカイト太陽電池において、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60 間に PhSiH<sub>3</sub> による表面処理(パッシベーション)を施すことで、効率は 3.65 % から 5.50 % に上昇することが確認された。一方で、本研究と同様の構造、ペロブスカイトの組成を持ち、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60 間を EDA(エチレンジアミン)で表面処理(パッシベーション)を施したデバイスでは、効率 7.50 % が報告されている [126]。EDA に比べ、PhSiH<sub>3</sub> による表面処理(パッシベーション)の効率が低い要因として、図 3.3.6.1 (d) に示す様に、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK/C60 間のバンドオフセットが 0.88 eV と EDA(0.44 eV) に比べて大きく、ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 自身が、真性半導体ではなく、p 型半導体に近いと推測される。これは EDA では試薬の濃度が濃くなる程、バンドギャップが深くなり、p 型半導体かた真性半導体に近づくのに対し、PhSiH<sub>3</sub> では試薬の濃度が濃くなってもバンドギャップが変化しないことに起因すると考えられる。したがって、A サイトにイオン半径が大きい材料(EA<sup>+</sup>など)を加え [127] バンドギャップを深くしたペロブスカイト層にて PhSiH<sub>3</sub> による表面処理(パッシベーション)の効果を検証することが今後の課題となる。

また、Glass/FTO/PEDOT:PSS/MeO-2PACz/ASnI<sub>2</sub>BrPerovskite/EDA/C60/BCP/Ag の構造を持つワイドバンドギャップ錫系ペロブスカイト太陽電池にて効率 12.2 % が報告されている [128]。これは MeO-2PACz が PEDOT:PSS/ASnI<sub>2</sub>Br-PVK 間の界面の改善、バンドオフセット減少の効果をもたらしたことに起因する。したがって、ワイドバンドギャップ錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上には本研究による Sn<sup>4+</sup>の還元他、HTL/PVK 間、PVK/ETL 間の界面における欠陥の修復、バンドオフセットの減少が必要であることが示唆される。



# 第 4 章 溶剤を用いた素子分離によるペロブスカイト太陽電池のモジュール化

## 4.1 はじめに

第 1 章で記述したように、ペロブスカイト太陽電池の実用化の視点から、ペロブスカイト太陽電池のモジュール(PSM)化が求められている。しかしながら、ペロブスカイト太陽電池を大面積化する場合、面積の増加と共に、主に透明導電膜のシート抵抗により、直列抵抗が増加し効率低下を引き起こすことから、セルごとに素子分離し、セル間の直列接続を行う必要がある。

素子分離には刃物で薄膜材料を剥離するメカニカルスクライビングとレーザーで材料を溶融、剥離させるレーザースクライビングが挙げられるが、スクライブ加工は出力の調整が難しく、透明導電膜と金属電極間の接触抵抗により、効率、曲線因子が低下する(図 4.1.1)。実際に、波長 532 nm、スポット径約 40  $\mu\text{m}$  のナノ秒レーザーで、PET/ITO に形成した PEDOT:PSS/ペロブスカイト/C60/BCP を素子分離した結果、低出力では薄膜材料の残渣、高出力では透明導電膜や基板の破損が確認された(図 4.1.2 (a))また、当レーザースク라이バーを用いて作製した基板サイズ 50 mm $\times$ 50 mm、7 セル直列接続の太陽電池モジュールは接触抵抗の影響が大きく曲線因子は 0.3 未満となった(図 4.1.2 (b))。

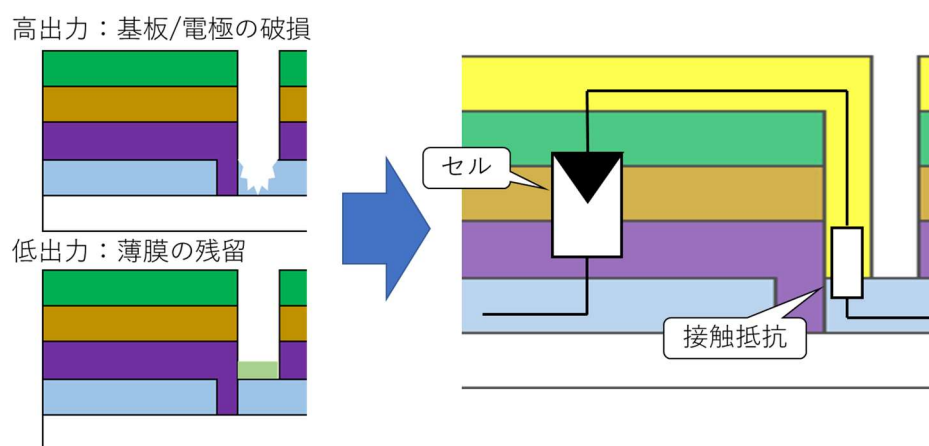


図 4.1.1 素子分離による接触抵抗増加の模式図

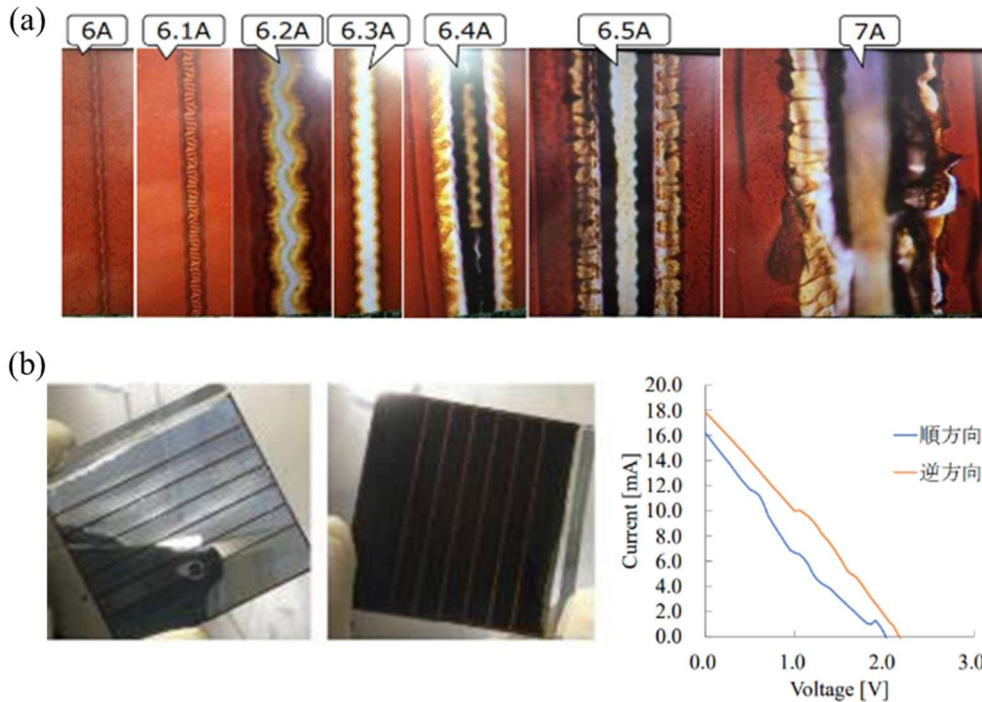


図 4.1.2 (a)レーザーの出力による素子分離痕の変化、(b)レーザースクライビングで作製した太陽電池モジュール

接触抵抗の対策として、メカニカルスクライビングの場合、透明導電膜と金属間に補助電極を導入する技法が東芝より報告されている[129]。また、レーザースクライビングでは、ピコ秒以下のパルス幅を持つレーザーを用いることで、透明導電膜を熔融させることなく、素子分離ができることが報告されている[130]。しかしながら、前者は補助電極を導入しても、刃圧の調整が必要であることから、工程が必要である、後者はパルス幅が短くなるほど、レーザー加工装置の設備投資コストが増える[131]ことから、連続生産時の歩留まり向上には適さないと考えられる。また、メカニカル、レーザーとともに加工装置が大型であることから、グローブボックス内に設置ができず、大気中で30分以上放置すると変色、結晶ひずみが生じる錫系ペロブスカイト太陽電池[132]では大面積モジュール化が困難である。実際に錫系ペロブスカイト太陽電池のモジュール化では、大気中に30分以内でレーザースクライビングすることで、アクティブエリア  $12 \text{ cm}^2$ 、効率 5.7%の太陽電池が報告されている[133]。

本研究では、将来の鉛フリーペロブスカイト太陽電池モジュールの大面積化、低コスト化に向け、溶剤を用いて、透明導電膜にダメージを与えず、堆積した材料の素子分離を行う方法を提案する。また、素子分離した痕に対抗電極を蒸着することで複数のセルの直列接続が行えることについて検証する。当手法による素子分離は従来の加工装置に比べ、安価、スペースを取らない、容易に残渣、破損を抑えられる点からグローブボックス内での一貫した製造が可能になることが期待される。

## 4.2 実験項

### 4.2.1 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料を表(4.2.1.1)に示す。本実験では、現状作成が可能である Glass/ITO/PEDOT:PSS/Cs<sub>0.17</sub>FA<sub>0.83</sub>Pb(Br<sub>0.17</sub>I<sub>0.83</sub>)<sub>3</sub>/C60/BCP/Ag の構造を持った、p-i-n 型太陽電池をモデルとした。

表(4.2.1.1) ペロブスカイト太陽電池に用いた材料

| Layer    | Materials                   | Purity  | Company       |
|----------|-----------------------------|---------|---------------|
| 透明導電膜付基板 | インジウムドープ酸化スズ(ITO)           | -       | ジオマテック        |
| p 型半導体層  | PEDOT:PSS                   | -       | Heraeus       |
| ペロブスカイト層 | PbI <sub>2</sub>            | 99.999% | Sigma Aldrich |
|          | PbBr <sub>2</sub>           | 99.999% | Sigma Aldrich |
|          | CsBr                        | 99.999% | Sigma Aldrich |
|          | Formamidinium iodide (FAI)  | >98.0%  | TCI           |
|          | N,N-Dimethylformamide (DMF) | 99.80%  | Sigma Aldrich |
|          | Dimethyl sulfoxide (DMSO)   | ≥99.9%  | Sigma Aldrich |
|          | Chlorobenzene               | 99.80%  | Sigma Aldrich |
| n 型半導体層  | PCBM                        | >99.5%  | Sigma Aldrich |
|          | C <sub>60</sub>             | ≥99.9%  | nanom         |
| 短絡防止層    | Bathocuproine (BCP)         | 96%     | Sigma Aldrich |
| 素子分離     | γ-Butyrolactone (GBL)       | ≥99%    | Sigma Aldrich |
| 対極       | Ag                          | 99.99%  | ニラコ           |

### 4.2.2 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

図 4.2.2.1 にペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの模式図を示す。詳細は 4.2.2.1~4.2.2.5 に示す。

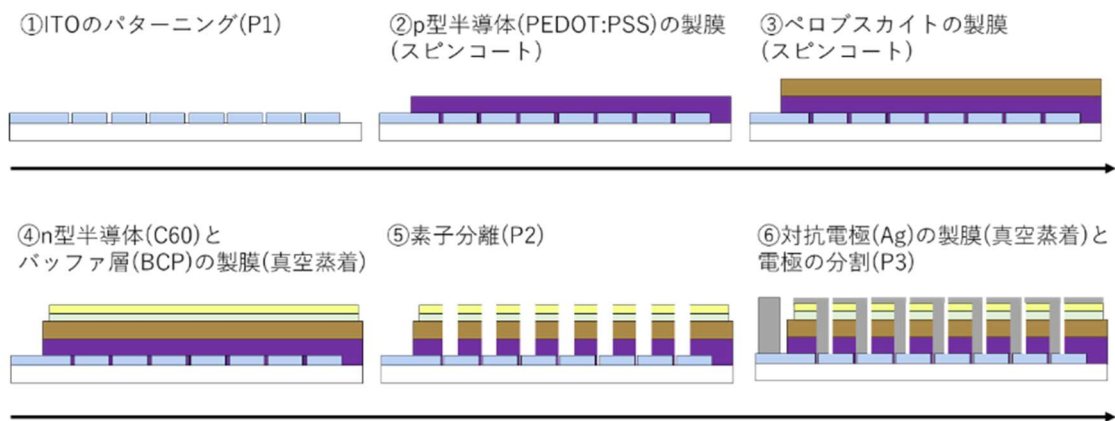


図 4.2.2.1 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

#### 4.2.2.1 透明導電膜付基板

本研究では透明導電膜付基板にインジウムドープ酸化スズ(ITO)を用いた。作製する太陽電池素子はセル毎に正極を分割する P1 パターニングを実施した。ガラス/ITO 基板を 50 mm×50 mm サイズに切り出し、セルごとにマスキングテープを貼り付けた後、塩酸(6 N)と亜鉛粉末を浸した綿棒を用いて導電膜をエッチングした。これにより、幅 0.5 mm で P1 パターニングを施し、正極を幅 5 mm に分割した。また、モジュール全体の正極として左端を 3.5 mm 残し、モジュール全体の負極の短絡防止として右端を 3 mm エッチングした。図 4.2.2.1.1 に P1 パターニングの箇所、エッチングした基板を示す。

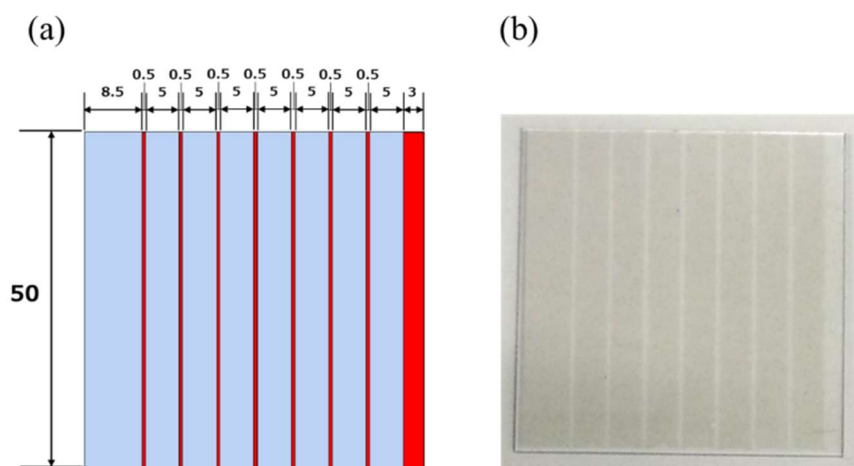


図 4.2.2.1.1 (a)P1 パターニング、(b)エッチングした ITO 基板

次に、エッチングした ITO 基板を中性洗剤、脱イオン水、アセトン、IPA、脱イオン水の順で超音波洗浄を行った。なお、超音波洗浄は工程ごとに 15 分間行った。基板洗浄後、低温プラズマ処理装置を用いて 5 分間のプラズマ処理を行った。

#### 4.2.2.2 p 型半導体層

p 型半導体層には Heraeus 製 PEDOT:PSS を用いた。PEDOT:PSS は塗布前に 0.2  $\mu\text{m}$  PVDF フィルターを用いて濾過した。プラズマ処理後の ITO 基板の上に PEDOT:PSS 溶液を 2 ml 滴下し、5000 r.p.m、50 sec の条件でスピコートした。その後、150  $^{\circ}\text{C}$  のホットプレートで 15 分間アニール処理を行った。p 型半導体層の成膜は大気環境下で行った。

#### 4.2.2.3 ペロブスカイト層

$\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$  前駆体溶液は 0.83 M  $\text{PbI}_2$ 、0.83 M FAI、0.17 M  $\text{PbBr}_2$ 、0.17 M  $\text{CsBr}$  を DMF:DMSO (4:1, v/v) 中で 2 時間混合して準備した。溶液は大気環境下で準備した。PEDOT:PSS を成膜した基板にペロブスカイト前駆体溶液を 1 ml 滴下し、スピコーターを用いて 4000 r.p.m、50sec の条件でスピコートした。回転途中 15 sec の段階で基板表面に酢酸エチル 3 ml を滴下し、ペロブスカイト結晶の析出を行った。回転終了後の基板は 100  $^{\circ}\text{C}$  に加熱したホットプレート上で 30 分間アニールした。

#### 4.2.2.4 n 型半導体層およびバッファ層

n 型半導体層には  $\text{C}_{60}$ 、バッファ層には BCP を用いており、真空蒸着法にて  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  の圧力で n 型半導体層を 30 nm、バッファ層を 7 nm 製膜した。この時、基板の下に  $48 \times 44 \text{ mm}$  の角穴が開いたメタルマスクを取り付けることで、各セルの範囲のみに製膜を施した。図 4.2.2.4.1 に n 型半導体層およびバッファ層の蒸着範囲を示す。

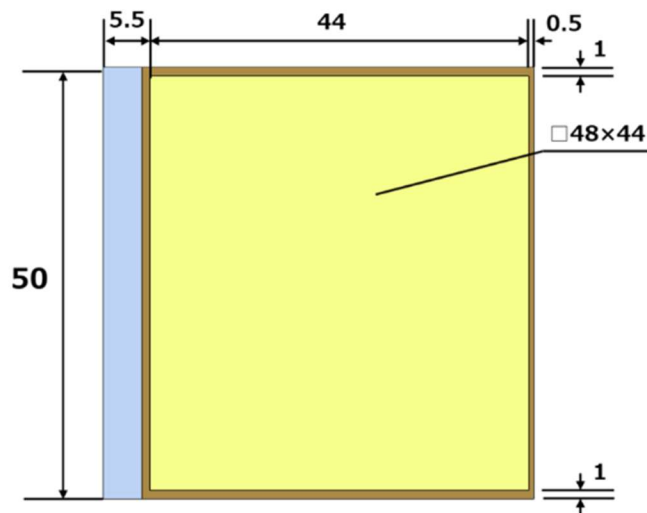


図 4.2.2.4.1 n 型半導体層およびバッファ層の蒸着範囲

#### 4.2.2.5 素子分離

ペロブスカイト太陽電池モジュール製造時、製膜した材料をセルごとに分割し、セル同士の直列接続を行う為に、素子分離を実施した。本実験では透明導電膜の摩耗、破損を防ぐこと、並びにペロブスカイト層の残留を防ぐため、ペロブスカイト溶かす効果を持つ $\gamma$ ブチルラク톤を木片に染み込ませ、製膜した基板に木片で線を引くことによって溶剤アシストによるメカニカルスクライブ(P2)を実施した。図 4.2.2.5.1 に $\gamma$ ブチルラク톤の分子構造 [134]と溶剤アシストメカニカルスクライブの模式図を示す。

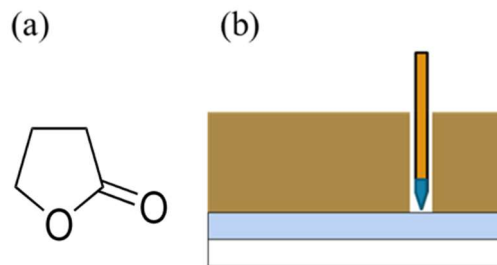


図 4.2.2.5.1 (a)  $\gamma$ ブチルラク톤の分子構造、(b)溶剤アシストメカニカルスクライブ

本実験ではつまようじと定規を用いることで、幅2.2 mmでP2パターンニングを実現した。図 4.2.2.5.2 に P2 パターンニングとパターンニングが施された基板を示す。また、定規と基板が直接接触すると、製膜した材料に溶剤が染み込み劣化することから(図 4.2.2.5.3 (a)、(b))、基板より高い台の上に定規を設置し(図 4.2.2.5.3 (c))、つまようじの先端のみが、基板に接触する様、素子分離を施した。

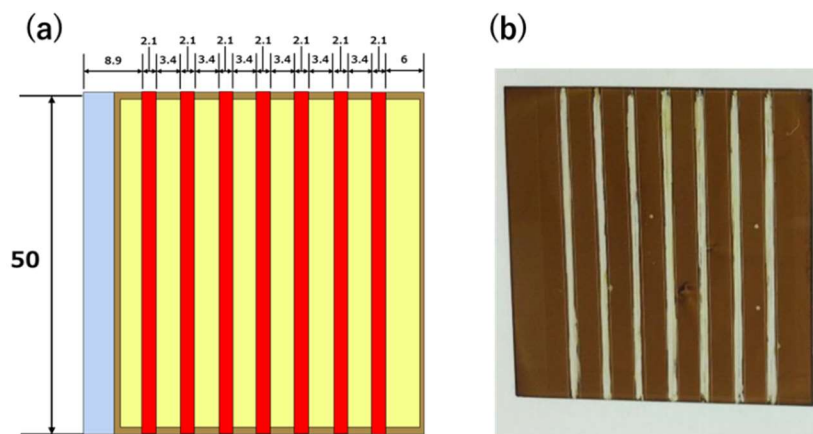


図 4.2.2.5.2 (a)P2 パターンニング、(b)素子分離された基板

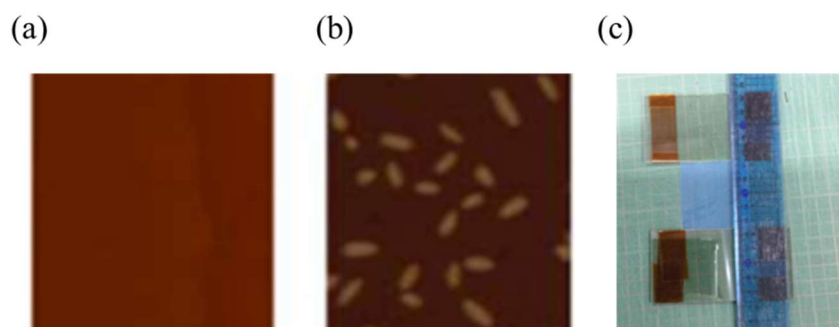


図 4.2.2.5.3 (a)定規接触前、(b)接触後の薄膜材料、(c)定規と基板の接触対策

#### 4.2.2.6 対抗電極

対抗電極である銀(Ag)はセル同士の直列接続、並びにセルごとに対抗電極の分離をするため下図の様に基板にカプトンテープを貼り付けた。

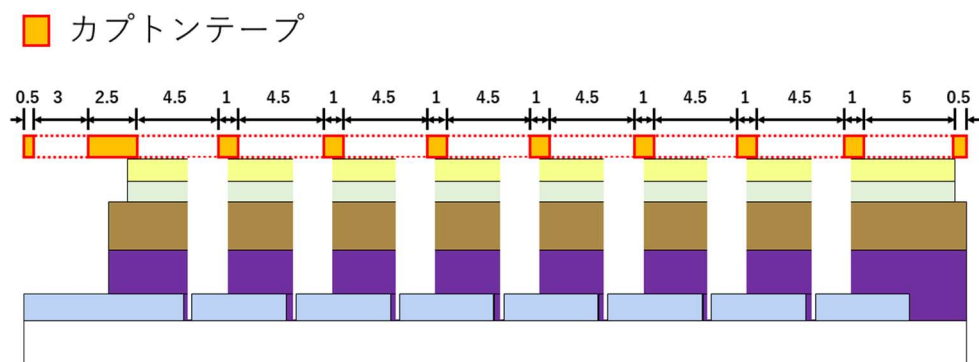


図 4.2.2.6.1 カプトンテープによるマスク

このカプトンテープを貼り付けた基板に真空蒸着法にて  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa の圧力下で対抗電極である銀を 150 nm で製膜した。その後、カプトンテープを剥がすことで下図の様に、0.5 mm の P3 パターニングが施された太陽電池モジュールを作製した。

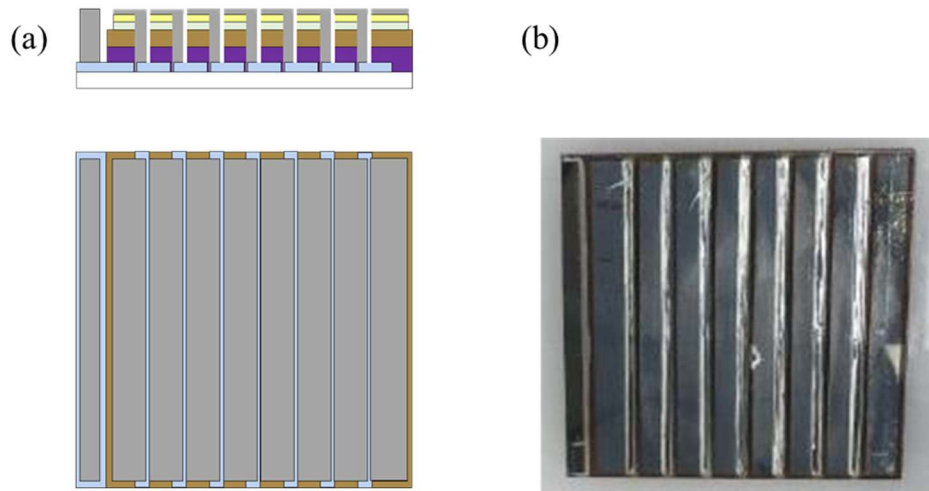


図 4.2.2.6.2 太陽電池モジュールの(a)外観、(b)写真

## 4.3 結果と考察

本研究で作製したモジュールは、反転構造を持つデバイス構造である。ガラス/ITO/PEDOT:PSS/Pb-PVK/C60/BCP/Ag で構成されたセルを 8 セル直列接続しておりアクティブエリアが  $10.94 \text{ cm}^2$  である。

### 4.3.1 直列接続の確認

本実験では、溶剤アシストメカニカルスクライブによる素子分離の効果を確認するため、PEDOT:PSS のみ、またはペロブスカイトのみを製膜したガラス基板に溶剤アシストの有無でそれぞれメカニカルスクライブを施し、光学顕微鏡で外観の観察、白色干渉顕微鏡で膜厚の測定を実施し、比較した。このとき、膜厚はスクライブした面を基準として測定した。図 4.3.1.1 に PEDOT:PSS の素子分離の外観と膜厚、表(4.3.1.1)に素子分離した領域(図 4.3.1.1 (c)における  $600\sim 1000 \mu\text{m}$ 、サンプリング間隔： $1.64 \mu\text{m}$ )の膜厚の平均値、標準偏差、図 4.3.1.2 に素子分離した領域の膜厚の箱ひげ図を示す。



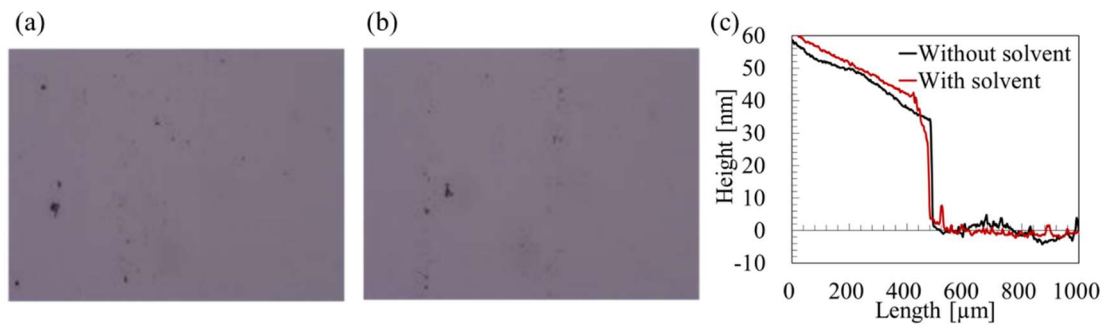


図 4.3.1.1 PEDOT:PSS の素子分離、(a)溶剤なし、(b)溶剤あり、(c)膜厚

表(4.3.1.1) PEDOT:PSS の素子分離した領域の膜厚

| Solvent | Average [ $\mu\text{m}$ ] | Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ] |
|---------|---------------------------|--------------------------------------|
| With    | -0.80                     | 0.77                                 |
| Without | -0.27                     | 2.11                                 |

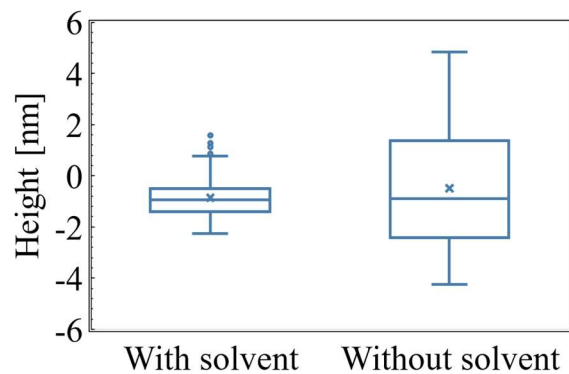


図 4.3.1.2 PEDOT:PSS を素子分離した領域の膜厚の箱ひげ図(図 4.3.1.1 (c)における 600~1000  $\mu\text{m}$  の範囲で膜厚を集計、サンプル点数：426 点)

以上より、PEDOT:PSS では透明性がある薄膜を形成するため、外観では素子分離の判断ができなかった。一方、白色干渉顕微鏡で膜厚を測定すると、500  $\mu\text{m}$  の領域より段差が出来ており、素子分離が行えることが確認できた。また、標準偏差および箱ひげ図より、溶剤ありの方が膜厚のばらつきが少なくなったことから、溶剤アシストによって、PEDOT:PSS の残渣を取り除けると考えられる。

続いて、図 4.3.1.3 にペロブスカイトの素子分離の外観と膜厚、表(4.3.1.2)に素子分離した領域(図 4.3.1.3 (c)における 650~1000  $\mu\text{m}$ 、サンプリング間隔:1.64  $\mu\text{m}$ )の膜厚の平均値、標準偏差、図 4.3.1.4 に素子分離した領域の膜厚の箱ひげ図を示す。

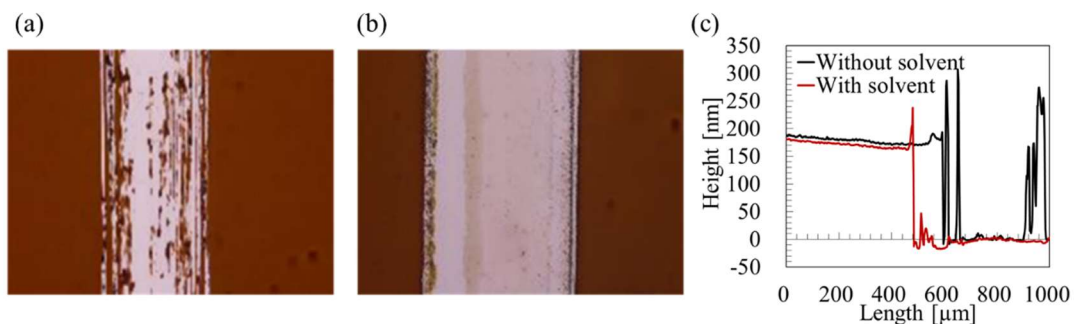


図 4.3.1.3 ペロブスカイトの素子分離、(a)溶剤なし、(b)溶剤あり、(c)膜厚

表(4.3.1.2) ペロブスカイトの素子分離した領域の膜厚

| Solvent | Average [ $\mu\text{m}$ ] | Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ] |
|---------|---------------------------|--------------------------------------|
| With    | -0.80                     | 0.77                                 |
| Without | -0.27                     | 2.11                                 |

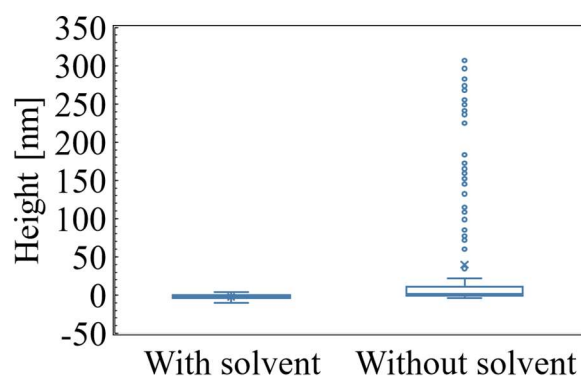


図 4.3.1.4 ペロブスカイトを素子分離した領域の膜厚の箱ひげ図(図 4.3.1.1 (c)における 600~1000  $\mu\text{m}$  の範囲で膜厚を集計、サンプル点数：426 点)

以上より、ペロブスカイトは外観より、溶剤ありの方が、残渣を取り除けることが確認できた。一方、白色干渉顕微鏡で膜厚を測定すると、溶剤ありは、500  $\mu\text{m}$  の領域より段差が出来ているが、溶剤なしでは、600  $\mu\text{m}$  または 1000  $\mu\text{m}$  付近にて、膜厚 50~300 nm の残渣が現れており、箱ひげ図の特異点からも残渣が確認できた。これらのことから、溶剤アシストを用いたメカニカルスクライブは、PEDOT:PSS の他、ペロブスカイトの残渣を取り除くことに有効であり、太陽電池モジュール作製時、セル間を直列接続したとき、透明導電膜と対抗電極間に残った残渣による直列抵抗が小さくなると考えられる。

### 4.3.2 溶剤アシストの有無による単セルの確認

本実験では、溶剤アシストメカニカルスクライブによる太陽電池の直列接続時の性能低下防止を確認するため、溶剤アシストの有無の条件でそれぞれ、太陽電池モジュールを作製し、単セルの I-V 測定を行い比較した。また、効率は単セルの面積  $1.37 \text{ mm}^2$  としたときの短絡電流密度と開放電圧、曲線因子から、式(2.5.2.2)を用いて求めた。図 4.3.2.1 に最も効率が高いセルの I-V 特性、表(4.3.2.1)に最も効率が高いセルのパラメータ、図 4.3.2.2.に単セル毎に 8 セル測定した際の各パラメータの箱ひげ図を示す。

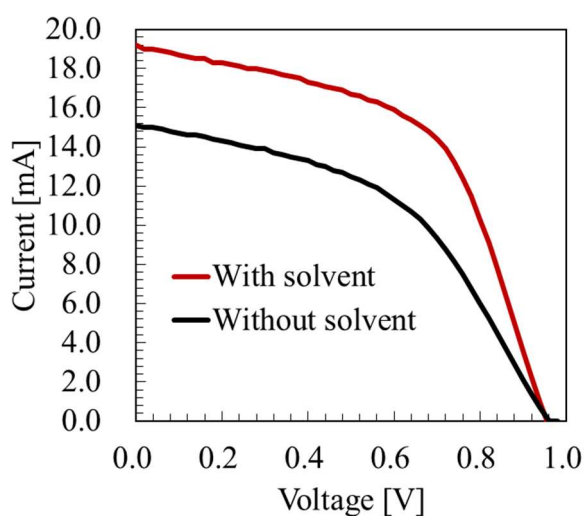


図 4.3.2.1 最も効率が高いセルの I-V 特性

表(4.3.2.1) 最も効率が高いセルのパラメータ

| Solvent | Efficiency [%] | FF   | Voc [V] | Isc [mA] | Rs [ $\Omega$ ] | Rsh [ $\Omega$ ] |
|---------|----------------|------|---------|----------|-----------------|------------------|
| With    | 7.28           | 0.55 | 0.96    | 19.17    | 15.27           | 173.6            |
| Without | 4.90           | 0.46 | 0.98    | 15.11    | 32.11           | 207.1            |

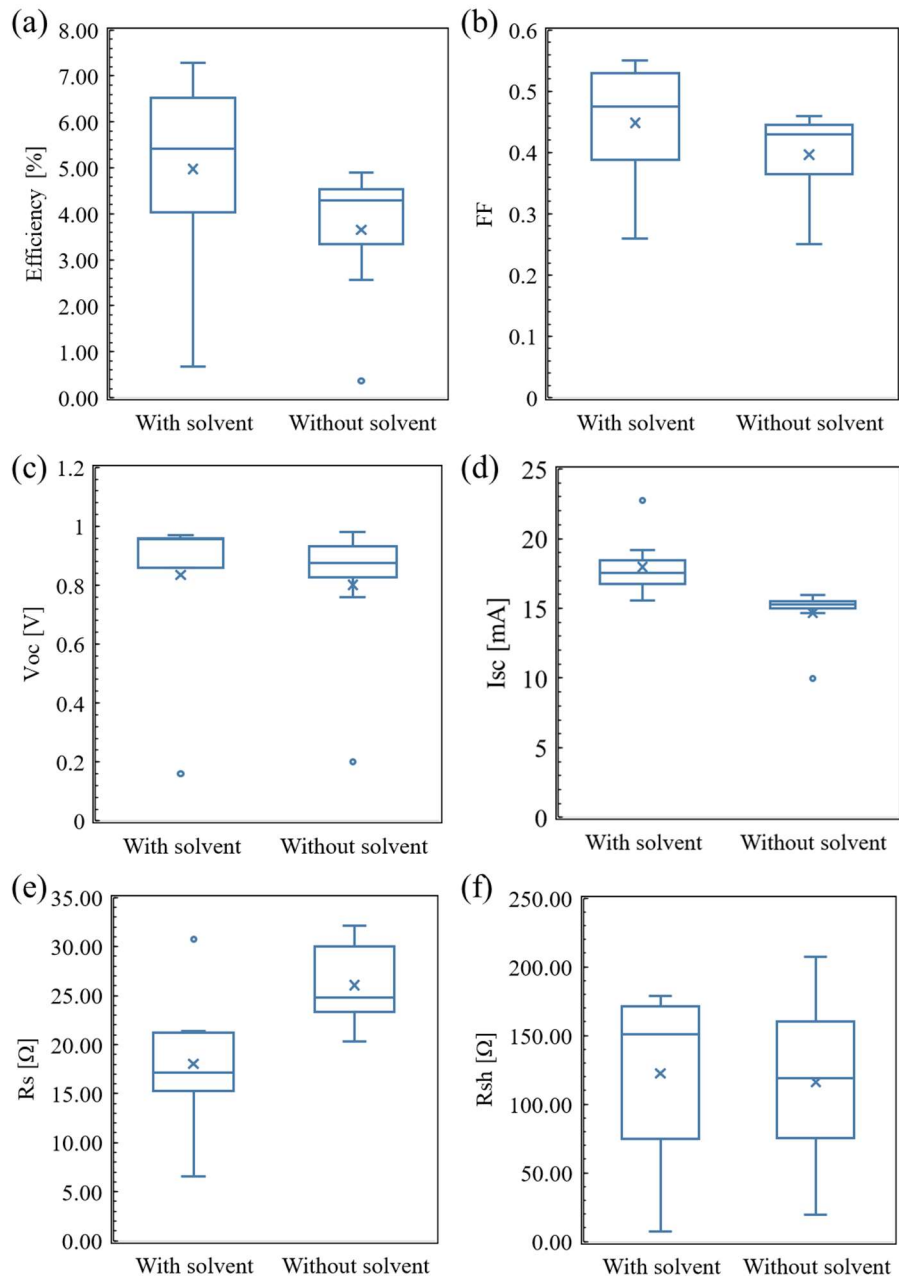


図 4.3.2.2 単セル(測定数：8セル)の箱ひげ図、(a)効率、(b)曲線因子、(c)Voc、(d)Isc、(e)Rs、(f)Rsh

以上より、効率、曲線因子、短絡電流密度が溶剤アシストメカニカルスクライプの方が大きくなることが確認できた。これは、各セルの直列接続時の残渣がなくなることで直列抵抗が低下したこと、また直列抵抗が小さくなったことによって電流が流れやすくなったことに起因すると考えられる。

### 4.3.3 作製したモジュールの評価

図 4.3.3.1 にモジュール全体と単セルごとに測定した I-V 特性、表(4.3.3.1)にモジュール全体測定時のパラメータ、表(4.3.3.2)に単セルごとのパラメータを示す。

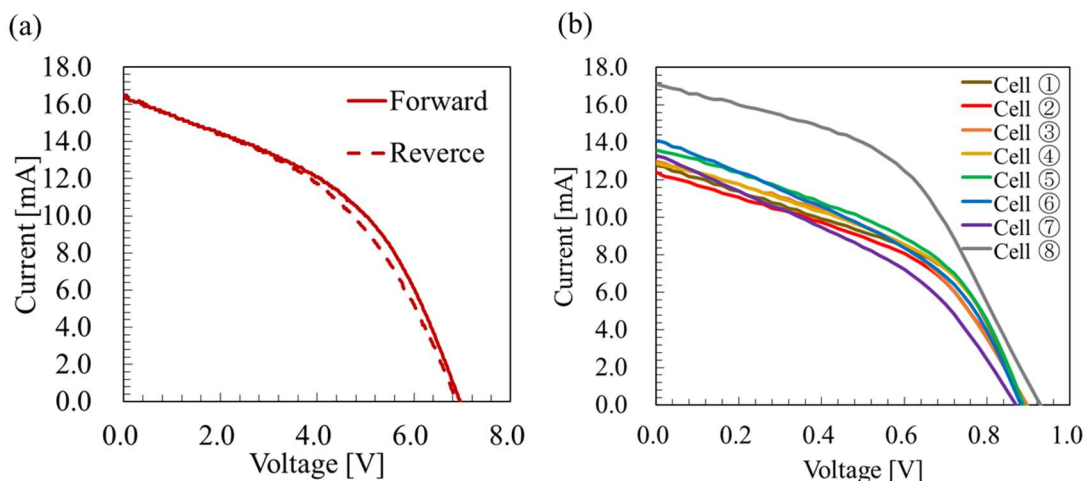


図 4.3.3.1 (a)モジュール全体の I-V 測定、(b)単セル(測定数：8セル)ごとの I-V 測定

表(4.3.3.1) モジュール全体測定時のパラメータ

| Efficiency [%] | FF   | Voc [V] | Isc [mA] | Rs [ $\Omega$ ] | Rsh [ $\Omega$ ] |
|----------------|------|---------|----------|-----------------|------------------|
| 4.58           | 0.44 | 6.96    | 16.37    | 137.9           | 1019             |

表(4.3.3.2) 単セル毎のパラメータ

| Cell | Efficiency [%] | FF   | Voc [V] | Isc [mA] | Rs [ $\Omega$ ] | Rsh [ $\Omega$ ] |
|------|----------------|------|---------|----------|-----------------|------------------|
| ①    | 3.69           | 0.45 | 0.89    | 12.81    | 20.63           | 121.4            |
| ②    | 3.48           | 0.44 | 0.89    | 12.36    | 25.36           | 159.0            |
| ③    | 3.61           | 0.43 | 0.90    | 12.97    | 26.88           | 160.9            |
| ④    | 3.73           | 0.45 | 0.89    | 12.94    | 18.05           | 171.3            |
| ⑤    | 3.84           | 0.44 | 0.89    | 13.64    | 17.89           | 167.6            |
| ⑥    | 3.57           | 0.40 | 0.88    | 14.11    | 19.07           | 128.9            |
| ⑦    | 3.09           | 0.37 | 0.87    | 13.33    | 28.75           | 112.7            |
| ⑧    | 5.36           | 0.47 | 0.93    | 17.05    | 25.23           | 164.7            |

以上より、各単セルの開放電圧の和は7.14 Vであり、モジュール全体の開放電圧である6.96 V と値が近いことから、溶剤を用いて素子分離とセル同士の直列接続できることが確認できた。しかしながら、セル⑧のみ短絡電流が17.05 mA と他の単セルよりも大きくなることも確認された。これは他の単セルにおけるペロブスカイト層の幅が、3.4 mm であるのに対し、セル⑧のみ幅が8 mm であることから、光源に照射される光電変換層の面積が広く、励起されるキャリア数が他のセルより多くなったことに起因すると考えられる。

#### 4.4 まとめと今後の課題

溶剤アシストメカニカルスクライブを用いて、PEDOT:PSS、ペロブスカイトを剥がすと残渣を取り除けることが明らかとなった。また、当手法を用いて太陽電池モジュールの素子分離を行い、対向電極を蒸着することによって、各セル間の直列接続が行えることが確認でき、溶剤アシストを施さないモジュールと比較して、直列抵抗が下がり、効率、曲線因子、短絡電流が増加することが確認された。このことから、当手法はメカニカルスクライビングやレーザースクライビングと比べ、薄膜材料の残渣、および透明導電膜や基板の破損を起こさずに素子分離を行うことができ、ペロブスカイト太陽電池モジュール製造時の透明導電膜と金属電極間の接触抵抗による、性能低下を抑える効果を持つと考えられる。

一方、装置を用いたメカニカルスクライビングやレーザースクライビングでは数十～数百  $\mu\text{m}$  程度のパターンニング幅で素子分離ができることから、当手法と比較して広いアクティブエリアをとることができる。また、上記装置は自動での位置決め、パターンニングが可能であることから、モジュールを複数枚作成したときの、性能のばらつきが少ないと考えられる。したがって、耐薬品性と毛細管力を両立できる樹脂繊維をペン先や中綿に用いたマーキングペン[135]の開発、および自動筆記装置[136]を用いた定位置での素子分離の実現が今後の課題になると予想される。

# 第 5 章 円筒形太陽電池を用いた野菜育成の実証実験

## 5.1 はじめに

第 2 章で記述したように、耕作地、ビニールハウス・ガラス室、耕地けい畔と耕作放棄地を合計した土地の太陽電池導入ポテンシャルは 436 GW と試算されており[82]、農地を太陽電池の設置場所として活用することが期待されている。特にビニールハウス・ガラス室等の温室は空間を冷暖房することで望ましい植物環境を維持するためのエネルギー消費量が環境に与える影響の中で最も大きな割合を占める[137]ことから、太陽光発電と温室との統合に関心が集まっている[138]。効率的な土地利用の例として、温室の屋根に太陽電池モジュールを採用する方法が挙げられる[139][140]。しかしながら、不透明な太陽電池モジュールは植物と太陽光を奪い合う為、作物の収量が低下する(図 5.1.1 (a))。Ravishankar らは温室の屋根に半透過型有機太陽電池(OSC)を導入することで、温室に入る太陽光の減少を最小限に抑えることを報告している[141]。しかしながら、光合成作用スペクトルが OSC の吸収スペクトルと重なる場合、ガラス張りの温室と比較して植物は成長しにくくなる[142]。

一方、当研究室では、フジコー、CKD、ウシオ電機などとの産学連携により円筒形太陽電池(円筒形 PV)の研究開発が進めている。円筒形 PV はどの角度から光が当たっても発電できる特長を持つ他、間隔を開けながら並べることで、透過光による植物栽培と太陽光発電の有効なソーラーシェアリングが期待できる(図 5.1.1 (b))。フジコーでは実際にビニールハウス内に同じ開口率で円筒形 PV モジュールを設置した場合と平板型太陽電池を設置した場合を比較し、円筒形 PV 設置は平板型に比べ、1.23 倍高い発電量が得られること、野菜の収量が高くなることを報告している[143]。しかしながら、太陽電池と野菜の距離が離れていることから、円筒形 PV からの遮光による野菜へのソーラーシェアリングの効果が確認出来なかった。本研究ではペロブスカイト円筒形 PV を農業用に展開するための予備実験として、アモルファスシリコン円筒形 PV を使ってその有用性を実証した。円筒形 PV での遮光による植物への成長の影響を調べる為、透過光以外の光を遮った状態で円筒形 PV を設置し、円筒形 PV の間隔を変えながら、野菜育成を行うことで、ソーラーシェアリングの実証実験を行った。また、円筒形 PV の発電量の測定とあわせて、野菜の栽培区画の天面を撮影し、撮影した画像から緑視率を測定することで野菜の植生箇所を非破壊で抽出した[144]。さらに、緑視率の値を時系列ごとに並べることで、円筒形 PV での遮光と日数経過による葉面積の変化を測定した。

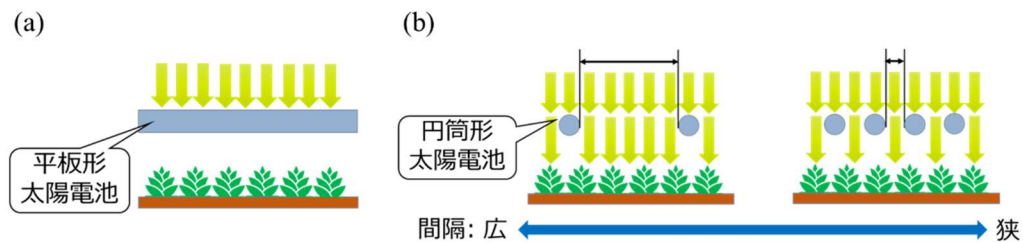


図 5.2.1 野菜育成における(a)平板型太陽電池と(b)円筒形太陽電池の模式図

## 5.2 実験項

### 5.2.1 評価に使用した栽培区画と苗の設置

円筒形 PV の開口率による野菜の成長の影響を評価するため、ビニールハウス内で実証試験を行った。使用したビニールハウスを図 5.2.1.1 に示す。ビニールハウスは株式会社グリーンファーム(大阪府四条畷市下田原)から借用したものであり、日の出から日没まで日光が円筒形 PV、および野菜に届く様、高台に設置され周囲に影となる建築物がないものを使用した。



図 5.2.1.1 使用したビニールハウスの外観

また、ビニールハウス内は高床式砂栽培の区画(幅 1.2 m、奥行 1.8 m)が南北方向に接続されており、ビニールハウス内部中央に設置された 3 区画を使用した。図 5.2.1.2 に使用した栽培区画を示す。





図 5.2.1.2 ビニールハウス内の栽培区画

図 5.2.1.3 に苗の設置状態を示す。本研究では他の葉野菜と比較して収穫までの最短日数が短く(表 5.2.1.1)、短期間の実験で葉の変化が表れやすいと推測されるチンゲンサイの苗を実験対象とした[145]。1区画につきチンゲンサイの苗トレイ(トレイのサイズ 30 cm×60 cm、苗の数 162 個)を 3 台設置した。

表(5.2.1.1) 葉野菜における収穫までの最短日数

| 野菜     | 収穫までの最短日数 [日] |
|--------|---------------|
| チンゲンサイ | 20            |
| ホウレンソウ | 30            |
| パセリ    | 45            |
| セロリ    | 80            |

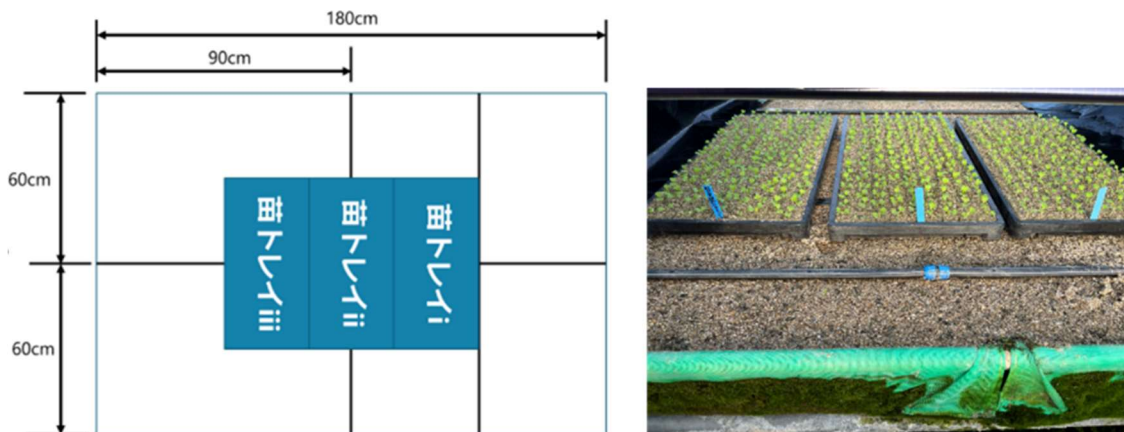


図 5.2.1.3 栽培区画への苗トレイの設置

## 5.2.2 円筒形 PV の設置

円筒形 PV は幅 1.2 m、直径 2 cm の円筒管(内径 1.836 cm)にアモルファスシリコン太陽電池を円筒管に沿って封止されたものを株式会社フジコーから借用した。栽培区画の周囲に架台を組み、架台の上に円筒形 PV を固定した。円筒形 PV と苗トレイの隙間は 25 cm とした。また、円筒形 PV は各区画に 7 本、14 本、28 本を等間隔に設置した。また、苗トレイに円筒形 PV からの透過光以外の光が照射されないよう、各区画の南北方向両端に遮光シートを貼った。図 5.2.2.1 に円筒形 PV の設置状態、表(5.2.2.1)各区画の条件を示す。



図 5.2.2.1 栽培区画への円筒形 PV の設置(手前の区画から 28 本、14 本、7 本の円筒形 PV を設置)

表(5.2.2.1) 各栽培区画の条件

| 円筒型 PV の本数 [本] | 開口率 [%] | 円筒型 PV 間の間隔 [cm] |
|----------------|---------|------------------|
| 7              | 87.5    | 14               |
| 14             | 75      | 6                |
| 28             | 50      | 2                |

## 5.2.3 緑視率測定

苗の成長率を測定する為、1 日毎に苗トレイを撮影し、撮影した画像から緑視率測定を行った。緑視率とは画像全体に対する緑色の割合を示す。苗トレイは床に設置し、カメラ(ニ

コン D60、レンズ：AF-S DX NIKKOR 18-55mm F3.5-5.6G VR、※焦点距離は 35 mm に固定)を三脚で下向きに固定した状態(レンズからトレイまでの距離：94.4 cm)で撮影を行った。カメラの絞りは F5.6 に固定し、反射板(リコーKRR-18%G32)を用いて適正露出となるよう、シャッター速度を調整してから苗トレイを撮影した。画像は苗トレイ 1 台につき 3 枚撮影を行った。また、苗トレイ撮影後にじょうろで水やりを行った。図 5.2.3.1 に撮影環境を示す。



図 5.2.3.1 苗トレイの撮影環境

緑視率は撮影した苗トレイ画像からフォーラムエイト緑視率計算サービス[146]を用いて測定した。このとき、緑色と判定する色相の範囲を 60 度～180 度として算出した。測定された緑視率の値は 1 日ごとに分け、日数経過による緑視率の変化を記録した。図 5.2.3.2. に緑視率測定の流れを示す。

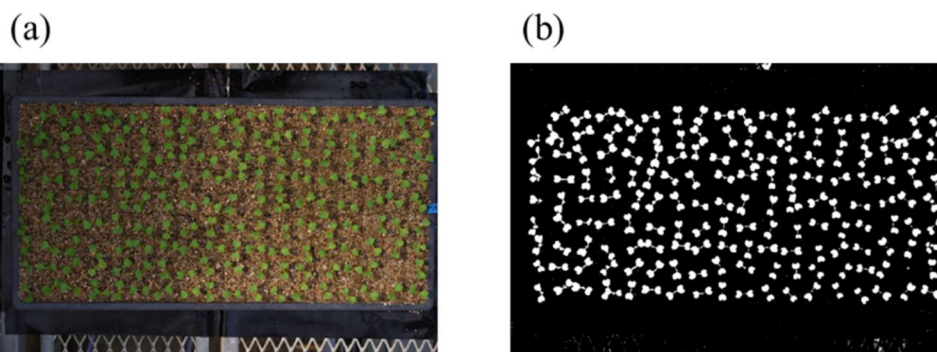


図 5.2.3.2 緑視率測定の流れ、(a)苗トレイ撮影画像、(b)苗トレイから緑色を検出した画像

## 5.2.4. 発電量の算出

条件ごとに並列接続をした円筒形 PV にそれぞれ I-V チェッカー(英弘精機 MP-11)を接続し、表(5.2.4.1)に示す時刻にて 5 分おきに I-V 測定を行った。I-V 測定と併せて、IV チェッカー付属の日射計より、透過光の日射量を測定した。測定された I-V 特性から算出された最大電力  $P_{max}$ (単位:W)から式(5.2.4.1)より、1 時間当たりの発電量(単位:Wh)を計算した。この値を測定した日付ごとに積算することで、1 日あたりの発電量(単位:Wh)を計算した。また、発電量太陽電池の活性領域(円筒形 PV 太陽電池の本数×1 本あたりの活性領域(0.0194 m<sup>2</sup>))から発電量密度(単位:Wh/m<sup>2</sup>)を計算した。

表(5.2.4.1) I-V 測定の開始時刻および終了時刻

| Date       | Start time | End time |
|------------|------------|----------|
| 2023/10/13 | 10:00      | 18:30    |
| 2023/10/14 | 7:30       | 19:30    |
| 2023/10/15 | 6:30       | 18:30    |
| 2023/10/16 | 6:30       | 18:30    |
| 2023/10/17 | 6:30       | 18:30    |
| 2023/10/18 | 6:30       | 18:30    |

$$\text{発電量}[Wh] = P_{max} \times \text{計測時間間隔}[h] = P_{max} \times \frac{5}{60} \quad (2.5.5.2)$$

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 苗の成長と緑視率の変化

図 5.3.1.1 に苗に照射される透過光の日射量、図 5.3.1.2 に測定開始前(10 月 13 日)、測定開始後(10 月 19 日)の苗トレイの画像、図 5.3.1.3 に日付と緑視率のプロット、表(5.3.1.1)-(5.3.1.2)に実験初日と最終日の緑視率の平均値、標準偏差の値を示す。この結果から、円筒形 PV の本数を増やす程、透過光の日射強度が弱くなり、それに伴い、緑視率(葉面積)が増加する傾向が現れた。生育期間中の日射量が低くなると、葉面積が大きくなる傾向は先行研

究と同様の結果を示した [147]。この現象は光順化と呼ばれ、遮光した環境における植物の葉(陰葉)は、弱い光を吸収し光合成を行えるよう、葉面積が大きくなり、葉内の柵状組織が薄くなる。一方、強光下での葉(陽葉)は葉内の柵状組織が厚く発達し、葉面積あたりの重さが重くなる[148]。以上より、円筒形 PV の本数を増やすことで、遮光の影響が強くなり、光順化によって葉面積が大きくなったと考えられる。

また、緑視率は円筒形 PV の本数を増やすほど、また、日数が経過するほど、標準偏差が大きくなる傾向が現れた。これは、葉身が大きくなったことで隣り合う苗が重なり、撮影された画像の葉面積が実際の葉面積よりも小さくなったことが要因と推測される。

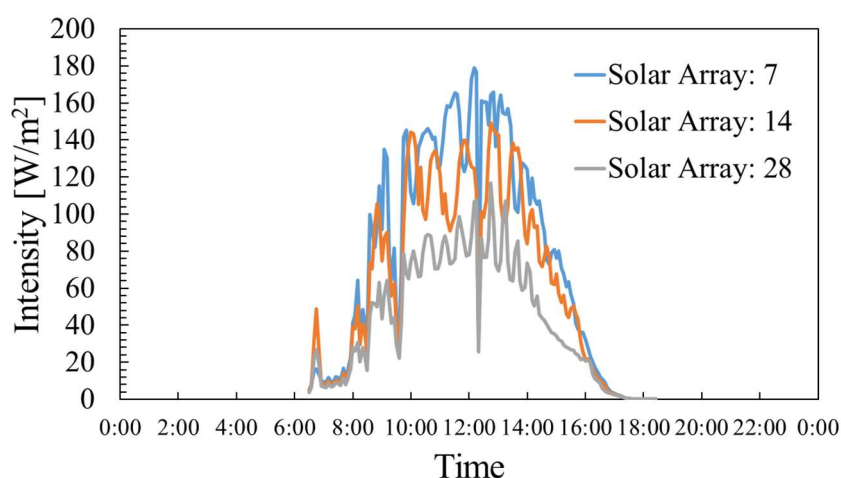


図 5.3.1.1 円筒形 PV の設置本数ごとの透過光の日射強度(2023 年 10 月 16 日測定)

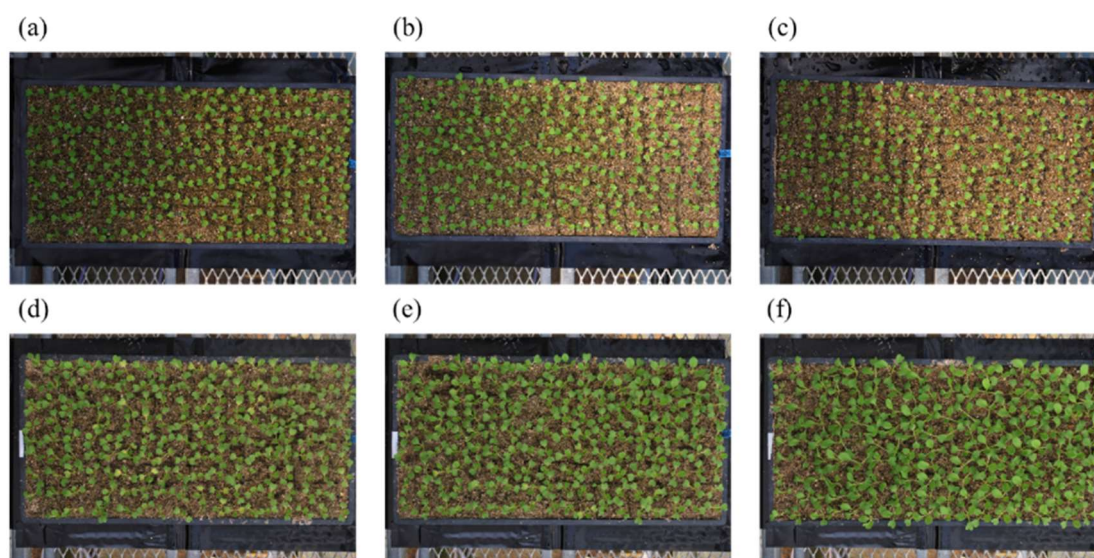


図 5.3.1.2 測定開始前(10 月 13 日)の(a)円筒形 PV : 7 本、(b)円筒形 PV : 14 本、(c) 円筒形 PV : 28 本設置時の苗トレイ、測定開始後(10 月 19 日)の(d)円筒形 PV : 7 本、(e)円筒形 PV : 14 本、(f)円筒形 PV : 28 本設置時の苗トレイ

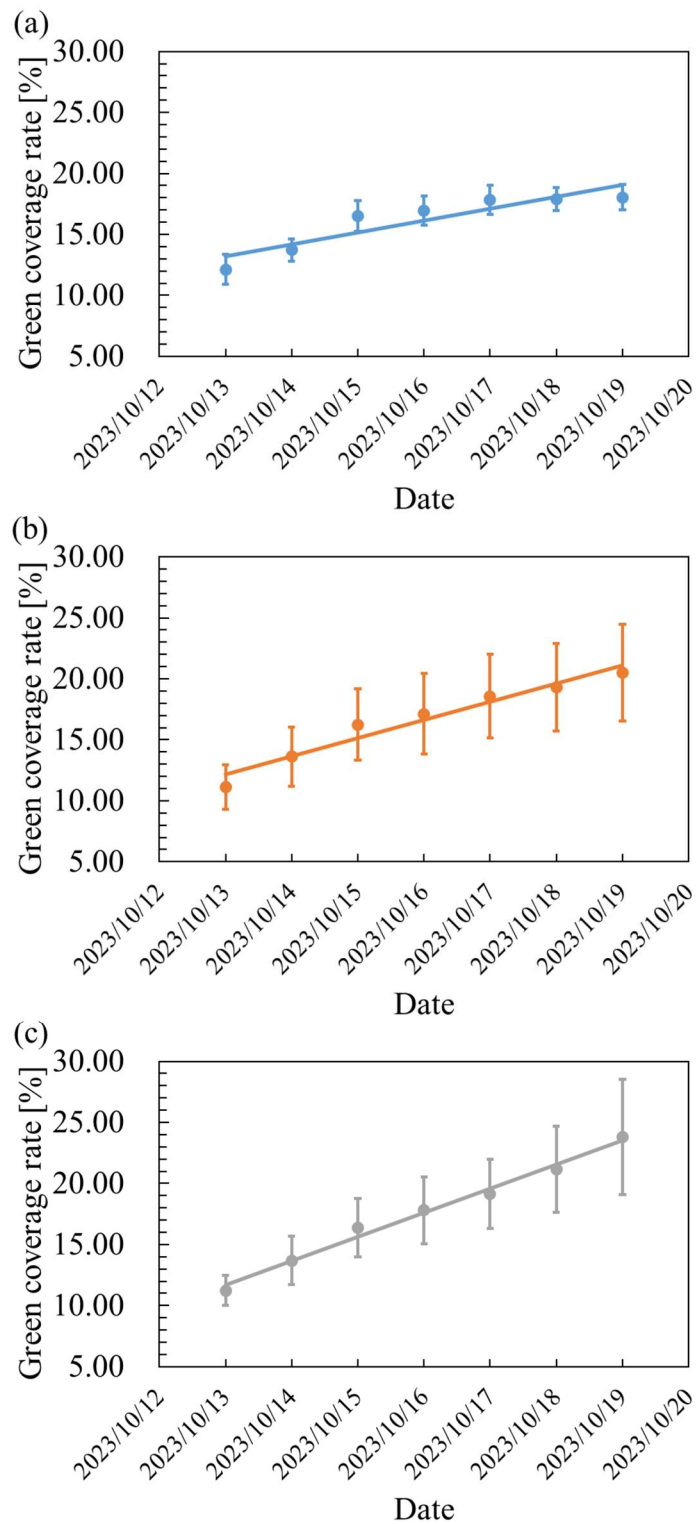


図 5.3.1.3 (a)円筒形 PV : 7 本、(b)円筒形 PV : 14 本、(c) 円筒形 PV : 28 本設置時の苗トレイの緑視率(1 条件につき 3 台の苗トレイを使用、苗トレイ 1 台に対して緑視率を 3 回測

定し、平均値と標準偏差を算出)

表(5.3.1.1) 実験初日、最終日の緑視率(平均値)

| Date       | Green coverage rate<br>(Solar Array: 7) [%] | Green coverage rate<br>(Solar Array: 14) [%] | Green coverage rate<br>(Solar Array: 28) [%] |
|------------|---|--|--|
| 2023/10/13 | 12.13                                       | 11.14  | 11.24  |
| 2023/10/19 | 18.04                                       | 20.49  | 23.80  |

表(5.3.1.2) 実験初日、最終日の緑視率(標準偏差)

| Date       | Green coverage rate<br>(Solar Array: 7) [%] | Green coverage rate<br>(Solar Array: 14) [%] | Green coverage rate<br>(Solar Array: 28) [%] |
|------------|---|--|--|
| 2023/10/13 | 12.13                                       | 11.14  | 11.24  |
| 2023/10/19 | 18.04                                       | 20.49  | 23.80  |

### 5.3.2 円筒形 PV の発電量

図 5.3.2.1 に日付ごと、図 5.3.2.2 に積算した発電量と発電量密度を示す。また、図 5.3.2.1 (a) にビニールハウス付近(京田辺(京都府))の日照時間を併せて示す[149]。表(5.3.2.1)-(5.3.2.2)に実験初日、最終日の積算した発電量と発電量密度の値を示す。この結果から、発電量は設置した円筒形 PV の本数が多いほど、また日照時間が長いほど大きくなる傾向が確認できた。これは、円筒形 PV を並列接続した為、電圧が変化しない状態(図 5.3.2.3 (a))で円筒形 PV の本数に比例して光起電流が増加したこと(図 5.3.2.3 (b))に起因する。一方、発電量を太陽電池の活性領域で割った発電量密度は円筒形 PV の本数が最も少ない 7 本で大きくなった。これは図 5.3.1.3 に示す様に円筒形 PV の本数を減らすほど、透過光の強度が強くなることに起因すると考えられる。透過光の強度が強くなるほど、円筒形 PV の天面の他、側面にも照射されやすくなり、電流密度が増加した(図 5.3.2.3 (c))と推測される。この現象は円筒形 PV のどの角度から光が当たっても発電できる特長を示すものであると考えられる。

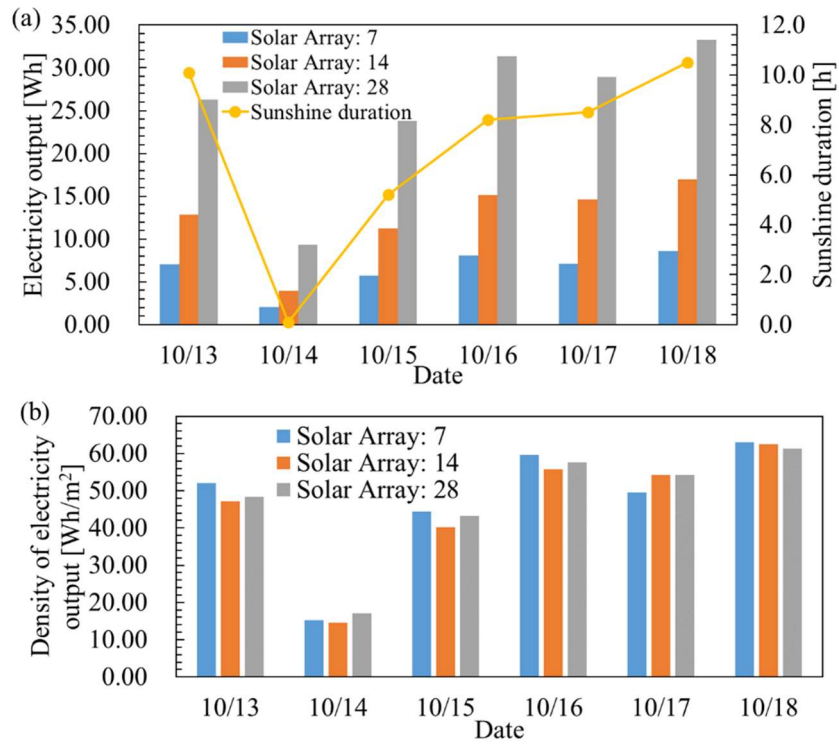


図 5.3.2.1 日付ごとの(a)発電量、(b)発電量密度

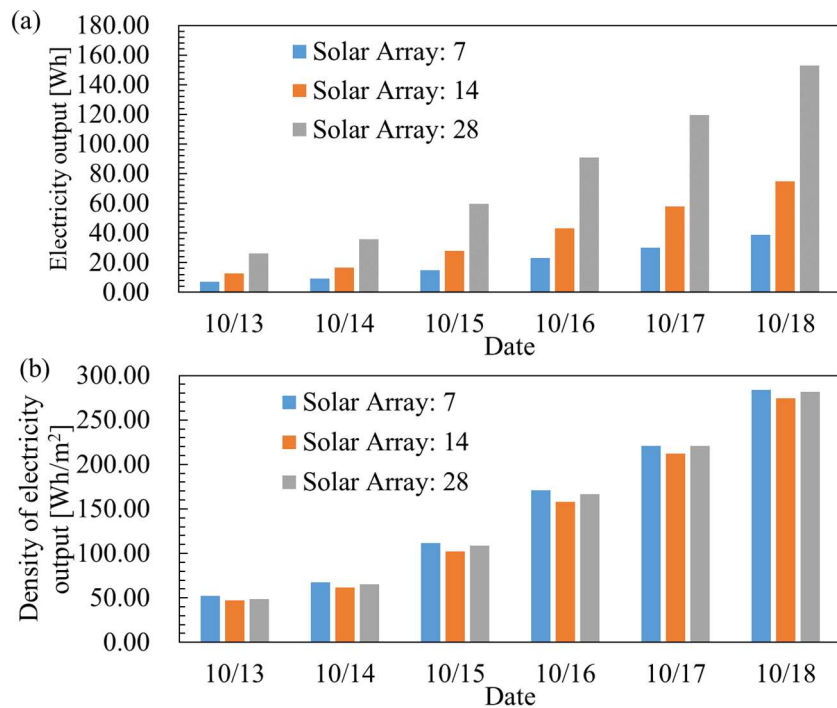


図 5.3.2.2 積算した(a)発電量、(b)発電量密度



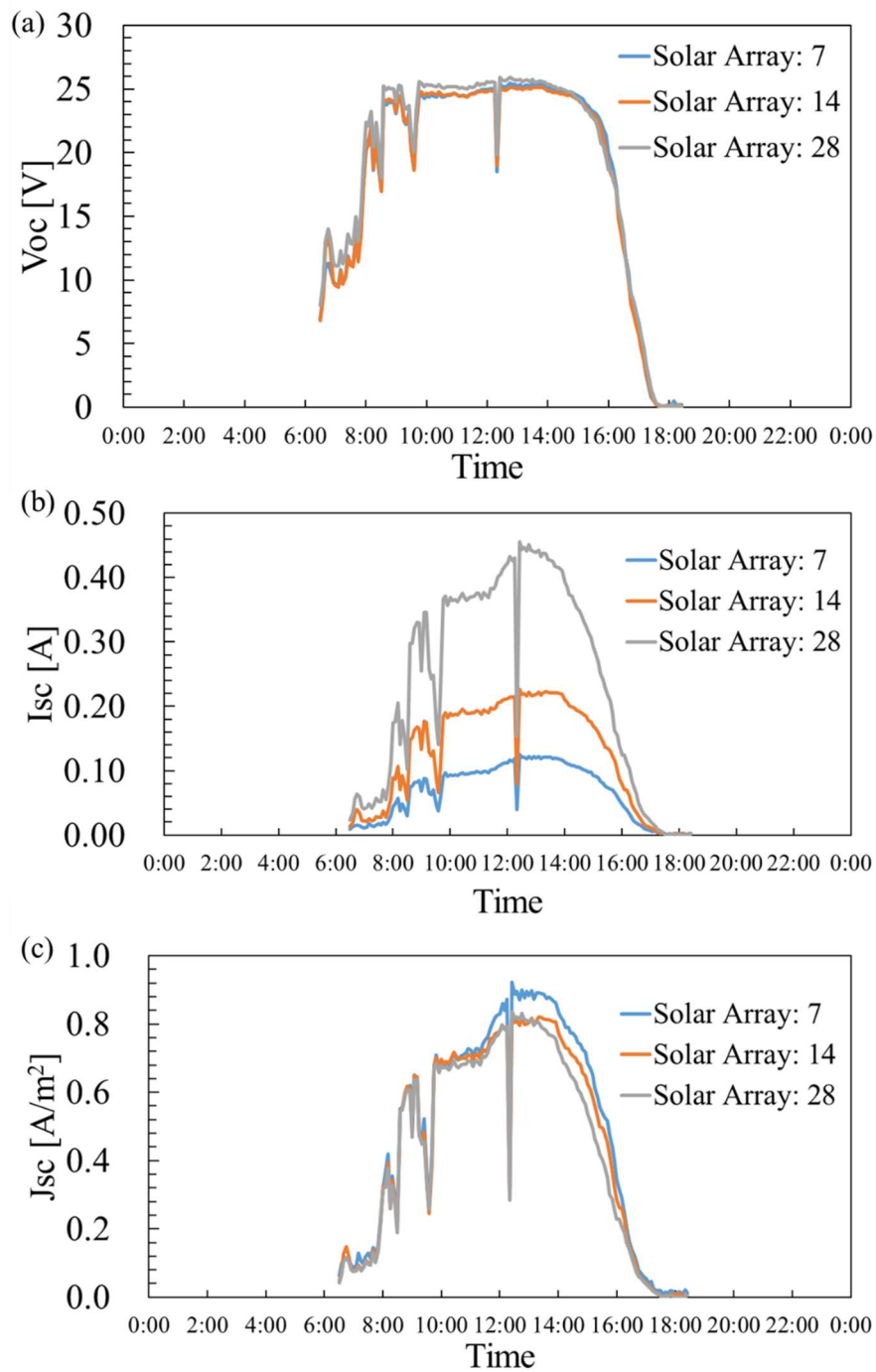


図 5.3.2.3 円筒形 PV の設置本数ごとの(a)Voc、(b)Isc、(c)Jsc(2023 年 10 月 16 日測定)

表(5.3.2.1) 実験初日、最終日の積算した発電量

| Date       | Electricity output<br>(Solar Array: 7) [Wh] | Electricity output<br>(Solar Array: 14) [Wh] | Electricity output<br>(Solar Array: 28) [Wh] |
|------------|---|--|--|
| 2023/10/13 | 7.06  | 12.82  | 26.28  |
| 2023/10/18 | 38.62                                       | 74.67  | 152.91                                       |

表(5.3.2.2) 実験初日、最終日の積算した発電量密度

| Date       | Density of electricity output (Solar Array: 7) [Wh/m <sup>2</sup> ] | Density of electricity output (Solar Array: 14) [Wh/m <sup>2</sup> ] | Density of electricity output (Solar Array: 28) [Wh/m <sup>2</sup> ] |
|------------|---|--|--|
| 2023/10/13 | 51.97   | 47.18  | 48.39  |
| 2023/10/18 | 283.81  | 274.41   | 281.89   |

## 5.4 まとめと今後の課題

円筒形 PV の間隔を開けながら並べることで、透過光による植物栽培と太陽光発電の両立に関する検証実験を行った。円筒形 PV の開口率による植物の葉への影響を調べる為、透過光以外の光を遮った状態で円筒形 PV を設置し、円筒形 PV の本数とチンゲンサイの苗の緑視率および発電量の関係を調べた。この結果、円筒形 PV の本数を増やす程、透過光の日射強度が弱くなり、それに伴い、緑視率が増加する傾向が現れた。これは円筒形 PV による遮光の影響を受けた葉が弱い光を吸収し光合成を行えるよう、葉面積が大きくなるよう光順化した結果と考えられる。この結果は円筒型 PV の設置本数によって葉の状態を制御することができることを示し、植物栽培における円筒型 PV の優位性になると考えられる。

また、発電量を太陽電池の活性領域で割った発電量密度は円筒形 PV の本数が最も少ない条件で大きくなった。この結果は円筒形 PV の本数を減らすことで、円筒形 PV の天面の他、側面にも照射されやすくなり、電流密度が増加したことが要因と推測される。

一方、植物の成長を評価するパラメータには今回測定した葉面積の他に重量、草丈、茎径、タンパク質、糖、ビタミン C 濃度等が挙げられる。先行研究では 1 カ月間、白菜の苗を育成した際の遮光ネットの色と各パラメータの関係を報告している[150]。したがって、収穫時期まで円筒形太陽電池を設置して育成した際、および、円筒管内に封止する太陽電池の種類を変更した際のパラメータの変化を評価することが今後の課題になると考えられる。

## 第6章 結論

ペロブスカイト太陽電池(PVK-PV)は単結晶シリコン太陽電池に近い変換効率を持つ。さらに、PVK-PV は塗布プロセスで作製でき、100 °C以下の加熱で結晶を形成できる特長から、PET などのプラスチック基板を用いた、フレキシブルで軽量な太陽電池デバイスやロール to ロールなどを用いた大量生産が期待されている。また、PVK-PV をガラス管に封止した、円筒形太陽電池(円筒形 PV)は実験室環境下で、4200 時間まで初期値のほぼ 100 %の変換効率を維持し、6000 時間まで初期値の 90 %の変換効率を維持したことが報告されており、住宅・ビル等の建築物や農地といった実地試験による評価が求められている。しかしながら、ペロブスカイト太陽電池および円筒形 PV を実用化させるには複数の課題があり、本研究では鉛フリー化、大面積モジュール化、および円筒形 PV の農業への展開に焦点を当てて実証実験を行った。

PVK-PV は高い変換効率を持つが、ペロブスカイト結晶の材料に鉛が使用されていることから、鉛の毒性による人体や環境への影響が懸念されている。このことから、鉛を含有しないペロブスカイト太陽電池(鉛フリーペロブスカイト太陽電池)が市場で求められている。中でもスズを用いたペロブスカイト結晶(Sn-PVK)は鉛ペロブスカイト(Pb-PVK)と同様の構造を持ち、鉛ペロブスカイト太陽電池より理論効率は高いとされていることから、注目されている。しかしながら、実際の Sn-PVK-PV の効率は Pb-PVK-PV ほど高くない。低効率の理由の一つは、 $\text{Sn}^{2+}$ が酸化されてできた $\text{Sn}^{4+}$ の存在である。ペロブスカイト格子内で $\text{Sn}^{2+}$ が $\text{Sn}^{4+}$ に酸化されると、キャリア濃度が上昇し効率が低下する。

本論文では広いバンドギャップを持ち、鉛フリーのペロブスカイト/Si タンデム太陽電池の最上層に適用できる  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  に還元剤を含む有機溶液である  $\text{PhSiH}_3$  を用いた表面パッシベーションを施した。ガラス/FTO/PEDOT-PSS/ $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}/\text{C60}/\text{BCP}/\text{Ag}$  で構成される反転構造の  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  を作製し  $\text{PhSiH}_3$  溶液処理(パッシベーション)による光起電力性能の向上とそのメカニズムの考察を行った。

$\text{PhSiH}_3$  溶液処理(パッシベーション)施すと Sn-PVK 表面と表面から 20 nm の深さの  $\text{Sn}^{2+}/(\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+})$ 比は、それぞれ 0.61 と 0.83 から 0.74(表面)と 0.88 (20 nm 深さ)に増加した。このことから  $\text{PhSiH}_3$  によって Sn-PVK の表面が還元されているほか、溶液の一部が Sn-PVK 層に拡散し、膜内部の  $\text{Sn}^{4+}$ も減少することが確認できた。また、 $\text{SnBr}_4$  と  $\text{PhSiH}_3$  を反応させることで、 $\text{PhSiH}_3$  は酸素、水分との反応によりシロキサンオリゴマーを形成することが確認された。このことから、Sn-PVK 表面にシロキサン層が挿入されたことで、PVK 層と C60 の接触改善をしたと考えられ、実際に C60 を蒸着した場合の電子注入の改善と直列抵抗の減少、再結合抵抗の増加が確認できた。

以上の結果から、表面処理(パッシベーション)後の疎水性表面と  $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK}$  層に蓄積された  $\text{Sn}^{4+}$ 濃度の減少が効率向上の原因であると結論した。 $\text{ASnI}_2\text{Br-PVK-PV}$  は  $\text{PhSiH}_3$  溶

液処理(パッシベーション)によって FF と  $J_{sc}$  で大きな改善が観察され、効率は 3.65 % から 5.50 % に増加した。

PVK-PV は実験室規模(活性領域  $\approx 0.1 \text{ cm}^2$ )での電力変換効率はシリコン太陽電池に匹敵する。しかしながら、実用化の視点から大面積モジュール化が求められており、積の増加と共に、主に透明導電膜のシート抵抗により、直列抵抗が増加し効率低下を引き起こすことから、セルごとに素子分離し、セル間の直列接続を行う必要がある。素子分離には刃物やレーザーで薄膜材料を剥離するスクライビング加工が挙げられるが、出力の調整が難しく、透明導電膜と金属電極間の接触抵抗により、効率、曲線因子が低下する。

本論文では溶剤を用いて、ITO にダメージを与えず、堆積した材料の素子分離を行う方法を提案した。実際に正孔輸送層(PEDOT:PSS)とペロブスカイト層で溶剤を用いて素子分離を行うと、膜厚のばらつきが少なくなり、特に、ペロブスカイト層では膜厚 50~300 nm の残渣を取り除けることが確認できた。また、溶剤アシストの有無で 50 mm 角ガラス/ITO 基板に 8 セル直列接続の PVK-PV モジュールを作製した結果、溶剤アシストにより、直列抵抗の低下により曲線因子、短絡電流が増加することが確認できた。

耕作地、ビニールハウス・ガラス室、耕地けい畔と耕作放棄地を合計した土地の太陽電池導入ポテンシャルは 436 GW と試算されており、農地を太陽電池の設置場所として活用することが期待されている。一方、平板型太陽電池を農地に設置した場合、平板パネルの下部に日陰が発生するため、作物に十分な日光が当たらず、作物の収穫量が減少する懸念がある。一方、円筒形 PV はどの角度から光が当たっても発電できる特長を持つ他、間隔を開けながら並べることで、透過光による植物栽培と太陽光発電のソーラーシェアリングの効果が期待できる。

本論文ではペロブスカイト円筒形 PV を農業用に展開するための予備実験として、アモルファスシリコン円筒形 PV を使ってその有用性を実証した。円筒形 PV からの透過光による植物栽培への影響を調べる為、透過光以外の光を遮った状態で円筒形 PV を設置し、円筒形 PV の本数とチンゲンサイの苗の緑視率(画像に対する葉の割合)および発電量の関係を調べた。

この結果、円筒形 PV の本数を増やす程、透過光の日射強度が弱くなり、それに伴い、緑視率が増加する傾向が現れた。これは円筒形 PV による遮光の影響を受けた葉が弱い光を吸収し光合成を行えるよう、葉面積が大きくなるよう光順化した結果と考えられる。また、発電量を太陽電池の活性領域で割った発電量密度は円筒形 PV の本数が最も少ない条件で大きくなった。この結果は円筒形 PV の本数を減らすことで、円筒形 PV の天面の他、側面にも照射されやすくなり、電流密度が増加したことが要因と推測される。

以上の結果から、鉛フリー Sn-PVK-PV の高効率化、大面積モジュールの製造方法改善、および円筒形 PV の農業への展開の実証実験を行い、ペロブスカイト太陽電池および円筒形 PV の実用化に向けた知見を提供することができた。

## 参考文献

- [1] JCCCA 全国地球温暖化防止活動推進センター, “WG3 第3作業部会 (気候変動の緩和), ” <https://www.jccca.org/global-warming/trend-world/ipcc6-wg3> (参照 2023-09-08).
- [2] 外務省, “2020年以降の枠組み：パリ協定, ” [https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w\\_000119.html](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000119.html) (参照 2023-09-08).
- [3] 環境省, “カーボンニュートラルとは - 脱炭素ポータル, ” [https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon\\_neutral/about/](https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/) (参照 2023-09-08).
- [4] Precedence Research, “Solar Cell Market Size To Surpass USD 508.18 Billion By 2032, ” <https://www.precedenceresearch.com/solar-cell-market> (参照 2023-09-08).
- [5] B. N. Mukashev, A. A. Betekbaev, D. A. Kalygulov, A. A. Pavlov, D. M. Skakov, Study of silicon production processes and development of solar-cell fabrication technologies, *Semiconductors*, 49 (2015) 1375-1382. <https://doi.org/10.1134/S1063782615100164>
- [6] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mat Res Innovat*, 4 (2000) 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
- [7] A. V. Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, L. Tisza, High dielectric constant ceramics, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 1097–1109. <https://doi.org/10.1021/ie50443a009>
- [8] S. Roberts, Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate, *Phys. Rev.* 71 (1947) 890-895. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.890>
- [9] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr B.* 64 (2008) 702-707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>
- [10] L. Lang, J. H. Yang, H. R. Liu, H. J. Xiang, X. G. Gong, First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX<sub>3</sub> halide perovskites, *Phys. Lett. A.* 378 (2014) 290-293. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.11.018>.
- [11] J. Qian, B. Xu, W. Tian, A comprehensive theoretical study of halide perovskites ABX<sub>3</sub>, *Org. Electron.* 37 (2016) 61-73. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.05.046>.
- [12] 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. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [13] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. H.

- 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. <https://doi.org/10.1038/srep00591>
- [14] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*. 338 (2012) 643-647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [15] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research, ” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (参照 2024-04-02).
- [16] 積水化学工業株式会社, “国内初、ペロブスカイト太陽電池を建物外壁に設置した実証実験開始, ” [https://www.sekisui.co.jp/news/2023/1384297\\_40075.html](https://www.sekisui.co.jp/news/2023/1384297_40075.html) (参照 2023-09-08).
- [17] H. Wang, Z. Qin, Y. Miao, Y. Zhao, Recent progress in large-area perovskite photovoltaic modules, *Trans. Tianjin Univ.* 28 (2022) 323-340. <https://doi.org/10.1007/s12209-022-00341-y>
- [18] J. Ki, J. S. Yun, Y. Ch, D. S. Lee, B. Wilkinson, A. M. Soufiani, X. Deng, J. Zheng, A. Shi, S. Lim, S. Chen, Z. Hameiri, M. Zhang, C. F. J. Lau, S. Huang, M. A. Green, A. W. Y. H. Baillie, Overcoming the Challenges of Large-Area High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 2 (2017), 1978–1984. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00573>
- [19] T. Bu, X. Liu, J. Li, W. Huang, Z. Wu, F. Huang, Y. B. Cheng, J. Zhong, Dynamic Antisolvent Engineering for Spin Coating of  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> Perovskite Solar Module Approaching 18%, *Solar RRL.* 4 (2020) 1900263. <https://doi.org/10.1002/solr.201900263>
- [20] Y. Deng, E. Peng, Y. Shao, Z. Xiao, Q. Dong, J. Huang, Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. *Energy Environ Sci.* 8(2015)1544–1550. <https://doi.org/10.1039/C4EE03907F>
- [21] L. Vesce, M. Stefanelli, J. P. Herterich, L. A. Castriotta, M. Kohlstädt, U. Würfel, A. D. Carlo, Ambient air blade-coating fabrication of stable triple-cation perovskite solar modules by green solvent quenching. *Sol RRL.* 5 (2021) 2100073. <https://doi.org/10.1002/solr.202100073>
- [22] S. Bernard, S. Jutteau, S. Mejaouri, S. Cacovich, I. Zimmermann, A. Yaiche, S. Gbegnon, D. Loinsard, S. Collin, A. Duchatelet, F. Sauvage, J. Rousset, One-step slot-die coating deposition of wide-bandgap perovskite absorber for highly efficient solar cells. *Sol RRL.* 5 (2021) 2100391. <https://doi.org/10.1002/solr.202100391>
- [23] T. S. Le, D. Saranin, P. Gostishchev, I. Ermanova, T. Komaricheva, L. Luchnikov, D.

- Muratov, A. Uvarov, E. Vyacheslavova, I. Mukhin, S. Didenko, D. Kuznetsov, A. D. Carlo, All-slot-die-coated inverted perovskite solar cells in ambient conditions with chlorine additives. *Sol RRL*. 6 (2021) 2100807.  
<https://doi.org/10.1002/solr.202100807>
- [24] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. F. Dunbar, A. R. Buckleya, D. G. Lidzey, Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ Sci*. 7 (2014) 2944–2950.  
<https://doi.org/10.1039/C4EE01546K>
- [25] J. E. Bishop, J. A. Smith, C. Greenland, V. Kumar, N. Vaenas, O. S. Game, T. J. Routledge, M. W. Stringer, C. Rodenburg, D. G. Lidzey, High-efficiency spray-coated perovskite solar cells utilizing vacuum-assisted solution processing. *ACS Appl Mater Interfaces*. 10 (2018) 39428–39434. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14859>
- [26] S. G. Li, K. J. Jiang, M. J. Su, X. P. Cui, J. H. Huang, Q. Q. Zhang, X. Q. Zhou, L. M. Yanga Y. L. Song, Inkjet printing of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on a mesoscopic TiO<sub>2</sub> film for highly efficient perovskite solar cells. *J Mater Chem A*. 3(2015):9092–9097.  
<https://doi.org/10.1039/C4TA05675B>
- [27] パナソニック ホールディングス株式会社, “Perovskite Photovoltaics Glass by Panasonic Holdings Corporation, ” <https://www.p-perovskite.com> (参照 2024-04-02).
- [28] 東芝エネルギーシステムズ株式会社, “面積フィルム型ペロブスカイト太陽電池の提供について, ” <https://www.global.toshiba/jp/news/energy/2023/02/news-20230209-01.html> (参照 2023-09-08).
- [29] Y. Galagan, E. W. C. Coenen, W. J. H. Verhees, R. Andriessen, Towards the scaling up of perovskite solar cells and modules. *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 5700-5705.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA01134A>
- [30] Z. Li, T. Klein, D. Kim, M. Yang, J. J. Berry, M. F. A. M. V. HEST, K. Zhu, Scalable fabrication of perovskite solar cells. *Nat Rev Mater*. 3 (2018) 18017.  
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>
- [31] F. Jamaatisomarin, R. Chen, S. H. Zavareh, S. Lei, Laser Scribing of Photovoltaic Solar Thin Films: A Review. *J. Manuf. Mater. Process*. 7 (2023) 94.  
<https://doi.org/10.3390/jmmp7030094>
- [32] Directive, E. U. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Off. J. Eur. Communities*, 46 (2013), 19-23.
- [33] H. Sakamura, F. Utsuno, Y. Kobayashi, I. Yasui, Elution of Toxic Elements from Waste Electric Appliances Under Pseudo-environments. *ENVIRONMENTAL SCIENCE*. 7 (1994), 35-41. <https://doi.org/10.11353/sesj1988.7.35>

- [34] F. Bai, Y. Hu, Y. Hu, T. Qiu, X. Miao, S. Zhang, Lead-free, air-stable ultrathin Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> perovskite nanosheets for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 184 (2018) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.032>.
- [35] Z. Huang, Z. Zhang, X. Xia, X. Li, Z. Wang, B. Lei, Y. Gao, High-Quality (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64% , *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 4300–4307. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01952>.
- [36] I. Turkevych, S. Kazaoui, E. Ito, T. Urano, K. Yamada, H. Tomiyasu, H. Yamagishi, M. Kondo, S. Aramaki, Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites, *ChemSusChem*. 10 (2017) 3754–3759. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700980>.
- [37] E. H. Sargent, R. Comin, O. Voznyy, A. Jain, F. P. García de Arquer, M. Liu, Y. Kim, Z. Yang, G. H. Kim, J. Z. Fan, L. N. Quan, Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> for Thin-Film Photovoltaics , *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 9586–9590. <https://doi.org/10.1002/anie.201603608>.
- [38] W. Gao, C. Ran, J. Xi, B. Jiao, W. Zhang, M. Wu, X. Hou, Z. Wu, High-Quality Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency, *ChemPhysChem*. 19 (2018) 1696–1700. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800346>.
- [39] T. M. Koh, Y. T. Teng, H. K. Mulmudi, B. Ghosh, S. Mhaisalkar, K. Thirumal, T. W. Goh, M. Lockrey, P. C. Harikesh, K. Weber, N. Mathews, S. Li, Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7496–7504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03310>.
- [40] A. D. Carl, M. G. Ju, J. Gu, Y. Zhou, M. Chen, N. P. Padture, Y. Zong, R. L. Grimm, X. C. Zeng, Cesium Titanium(IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells, *Joule*. 2 (2018) 558–570. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.009>.
- [41] Z. Shi, J. Guo, Y. Chen, Q. Li, Y. Pan, H. Zhang, Y. Xia, W. Huang, Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605005. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201605005>.
- [42] T. Das, G. D. Liberto, G. Pacchioni, Density Functional Theory Estimate of Halide Perovskite Band Gap: When Spin Orbit Coupling Helps, *J. Phys. Chem. C*. 126 (2022) 2184–2198. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09594>
- [43] O. M. T. Kate, M. D. Jong, H. T. Hintzen, E. V. D. Kolk, Efficiency enhancement calculations of state-of-the-art solar cells by luminescent layers with spectral shifting,



- quantum cutting, and quantum tripling function, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 084502. <https://doi.org/10.1063/1.4819237>
- [44] D. Meggiolaro, D. Ricciarelli, A. A. Alasmari, F. A. S. Alasmary, F. D. Angelis, Tin versus Lead Redox Chemistry Modulates Charge Trapping and Self-Doping in Tin/Lead Iodide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3546–3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00725>
- [45] B. Li, B. Chang, L. Pan, Z. Li, L. Fu, Z. He, L. Yin, Tin-Based Defects and Passivation Strategies in Tin-Related Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 3752–3772. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c01796>
- [46] M. A. Shakour, T. H. Chowdhury, K. Matsuishi, I. Bedja, Y. Moritomo, A. Islam, High-Efficiency Tin Halide Perovskite Solar Cells: The Chemistry of Tin (II) Compounds and Their Interaction with Lewis Base Additives during Perovskite Film Formation. *Sol. RRL.* 5 (2020) 2000606. <https://doi.org/10.1002/solr.202000606>
- [47] A. S. R. Bati, Y. L. Zhong, P. L. Burn, M. K. Nazeeruddin, P. E. Shaw, M. Batmunkh, Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. *Commun Mater* 4 (2023) 2. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00325-4>
- [48] JISC61215-2:2020 地上設置の太陽電池（P V）モジュール—設計適格性確認及び型式認証—第 2 部：試験方法, (2020)
- [49] M. Shirayama, M. Kato, T. Miyadera, T. Sugita, T. Fujiseki, S. Hara, H. Kadowaki, D. Murata, M. Chikamatsu, H. Fujiwara, Degradation mechanism of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite materials upon exposure to humid air. *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 115501. <https://doi.org/10.1063/1.4943638>
- [50] S. W. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L. E. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M. C. Schubert, S. W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H. S. Lee, D. Kim, UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. *Sci Rep.* 6 (2016) 38150. <https://doi.org/10.1038/srep38150>
- [51] N. K. Kim, Y. H. Min, S. Noh, E. Cho, G. Jeong, M. Joo, S. W. Ahn, J. S. Lee, S. Kim, K. Ihm, H. Ahn, Y. Kang, H. S. Lee D. Kim, Investigation of Thermally Induced Degradation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells using In-situ Synchrotron Radiation Analysis. *Sci Rep* 7 (2017) 4645. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04690-w>
- [52] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, F. D. Angelis, Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2118-2127. <https://doi.org/10.1039/C5EE01265A>
- [53] Z. Li, M. Yan, J. S. Park, S. H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium

- Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2016), 284–292.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>
- [54] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herza, H. J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), 982-988.  
<https://doi.org/10.1039/C3EE43822H>
- [55] F. Zhang, K. Zhu, Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1902579.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201902579>
- [56] F. Bella, G. Griffini, J. P. C. Baena, G. Saracco, M. Grätzel, A. Hagfeldt, S. Turri, C. Gerbaldi, Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Science.* 354 (2016) 203-206.  
<https://doi.org/10.1126/science.aah4046>
- [57] R. Azmi, E. Ugur, A. Seitkhan, F. Aljamaan, A. S. Subbiah, J. Liu, G. T. Harrison, M. I. Nugraha, M. K. Eswaran, M. Babics, Y. Chen, F. Xu, T. G. Allen, A. U. Rehman, C. L. Wang, T. D. Anthopoulos, U. Schwingenschlögl, M. D. Bastiani, Er. Aydin, S. D. Wolf, Damp heat–stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions. *Science.* 376 (2022) 73-77.  
<https://doi.org/10.1126/science.abm5784>
- [58] M. Pandey, G. Kapil, K. Sakamoto, D. Hirotsu, M. A. Kamarudin, Z. Wang, K. Hamada, D. Nomura, H. G. Kang, H. Nagayoshi, M. Nakamura, M. Hayashi, T. Nomura S. Hayase, Efficient, hysteresis free, inverted planar flexible perovskite solar cells via perovskite engineering and stability in cylindrical encapsulation. *Sustainable Energy Fuels.* 3 (2019) 1739-1748, <https://doi.org/10.1039/C9SE00153K>
- [59] K. Hamada, M. A. Kamarudin, W. Zhen, D. Hirotsu, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, T. Toyoda, S. Hayase, The Effect of Transparent Conductive Oxide Substrate on the Efficiency of SnGe-perovskite Solar Cells, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 32 (2019) 597–602. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.32.597>
- [60] Y. Galagan, E. W. C. Coenen, W. J. H. Verheesc, R. Andriessena, Towards the scaling up of perovskite solar cells and modules, *J. Mater. Chem. A*, 2016,4, 5700-5705.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA01134A>
- [61] I. Karbovnyk, I. Olenych, O. Aksimentyeva, H. Klym, O. Dziedzelyuk, Y. Olenych, O. Hrushetska, Effect of Radiation on the Electrical Properties of PEDOT-Based Nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 84.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1293-0>
- [62] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, H. Yan, Large-area perovskite solar cells – a

- review of recent progress and issues, *RSC Adv.* 8 (2018), 10489-10508.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA00384J>
- [63] T. Leijtens, K. Bush, R. Cheacharoen, R. Beal, A. Bowringa, M. D. McGehee, Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 11483-11500. <https://doi.org/10.1039/C7TA00434F>
- [64] D. Cui, Z. Yang, D. Yang, X. Ren, Y. Liu, Q. Wei, H. Fan, J. Zeng, S. Liu, Color-Tuned Perovskite Films Prepared for Efficient Solar Cell Applications, *J. Phys. Chem. C*. 120(2016) 42–47. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09393>
- [65] Sigma-Aldrich, “Fullerene-C<sub>60</sub> 99.5% | 99685-96-8, ” <https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/379646> (参照 2023-09-29).
- [66] Sigma-Aldrich, “[6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester >99.9% | 160848-22-6, ” <https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/684457?context=product> (参照 2023-09-29).
- [67] Sigma-Aldrich, “ICBA 99% (HPLC) | 1207461-57-1, ” <https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/753955?context=product> (参照 2023-09-29).
- [68] Y. M. Wang, F. Teng, Q. C. Zhou, Y. S. Wang, Multiple roles of bathocuproine employed as a buffer-layer in organic light-emitting diodes, *APPL. SURF. SCI*, 252 (2006) 2355-2359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.006>
- [69] M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. C. L. Steiner, K. Fostiropoulos, On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163501. <https://doi.org/10.1063/1.2362624>
- [70] C. Chen, S. Zhang, S. Wu, W. Zhang, H. Zhu, Z. Xiong, Y. Zhang, W. Chen, Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells, *RSC Adv.* 7 (2017) 35819-35826.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA06365B>
- [71] Sigma-Aldrich, “Bathocuproine 96% | 4733-39-5, ” <https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/product/aldrich/140910> (参照 2023-09-29).
- [72] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, Y. Qi, Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes, *Adv. Mater. Interfaces*, 2(2015) 1500195. <https://doi.org/10.1002/admi.201500195>
- [73] N. N. Shlenskaya, N. A. Belich, M. Grätzel, E. A. Goodilin, A. B. Tarasov, Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 1780-1786.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA10217H>

- [74] J. Zhao, X. Zheng, Y. Deng, T. Li, Y. Shao, Al. Gruverman, J. Shield, J. Huang, Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime? *Energy Environ. Sci.* 9(2016) 3650-3656. <https://doi.org/10.1039/C6EE02980A>
- [75] Q. Luo, H. Ma, Q. Hou, Y. Li, J. Ren, X. Dai, Z. Yao, Y. Zhou, L. Xiang, H. Du, H. He, N. Wang, K. Jiang, H. Lin, H. Zhang, Z. Guo, All-Carbon-Electrode-Based Endurable Flexible Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 28(2018) 1706777. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706777>
- [76] K. A. Bush, C. D. Bailie, Y. Chen, A. R. Bowering, W. Wang, W. Ma, T. Leijtens, F. Moghadam, M. D. McGehee, Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode, *Adv. Mater.* 28(2016) 3937-3943. <https://doi.org/10.1002/adma.201505279>
- [77] Z. Quan, H. Lu, W. Zhao, C. Zheng, Z. Chuanxiao, Z. Zhu, Q. Jing, M. Yue, A Review of Dust Deposition Mechanism and Self-Cleaning Methods for Solar Photovoltaic Modules, *Coatings.* 13(2022) 13. <https://doi.org/10.3390/coatings130100499>
- [78] Fly Solartech, “Fly Solartech Technology” <https://www.flysolartechnologies.com/solar-panel-technology/> (参照 2023-09-29).
- [79] K. Nagai, Gas barrier analyses for flexible electronics devices, *Oyo Buturi.* 80(2011) 473-478. [https://doi.org/10.11470/oubutsu.80.6\\_473](https://doi.org/10.11470/oubutsu.80.6_473)
- [80] 中小企業庁Go-Techナビ, “次世代太陽光発電向け円筒型太陽電池システムの研究開発 | 株式会社フジコー” <https://www.chusho.meti.go.jp/sapoin/index.php/cooperation/project/detail/4334> (参照 2023-09-29).
- [81] 電気通信大学, “【ニュースリリース】都市型太陽電池による創電・蓄電の強化推進事業に関する東京都および電気通信大学による基本協定の締結について” [https://www.uec.ac.jp/news/announcement/2023/20230403\\_5271.html](https://www.uec.ac.jp/news/announcement/2023/20230403_5271.html) (参照 2023-09-29).
- [82] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), “【NEDO再生可能エネルギー技術白書 第2版 第2章 太陽光発電” <https://www.nedo.go.jp/content/100544817.pdf> (参照 2023-09-29).
- [83] ウシオ電機株式会社, “電気通信大学のグループと共同開発中の円筒型太陽電池を採用した事業提案が、東京都の事業提案制度に採択” <https://www.ushio.co.jp/jp/news/1002/2023-2023/501034.html> (参照 2023-09-29).
- [84] A. Krawicz, D. Cedeno, G. F. Moore, Energetics and efficiency analysis of a cobaloxime-

- modified semiconductor under simulated air mass 1.5 illumination, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15818–15824. <https://doi.org/10.1039/C4CP00495G>
- [85] B. C. Chung, G. F. Virshup, S. Hikido, N. R. Kaminar, 27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic  $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}/\text{GaAs}$  two-junction cascade solar cell with prismatic cover glass, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1998) 1741. <https://doi.org/10.1063/1.102204>
- [86] NREL, “Reference Air Mass 1.5 Spectra | Grid Modernization” <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html> (参照 2023-09-29).
- [87] K. Sayama, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, S. Suga, H. Arakawa, Significant effects of the distance between the cyanine dye skeleton and the semiconductor surface on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized porous semiconductor electrodes, *New J. Chem.* 25 (2001) 200–202. <https://doi.org/10.1039/B007840I>
- [88] K. Ohniwa, T. Fujimaki, S. Eda, On a Dynamic Equivalent Circuit of Photovoltaic Solar Cell Module, *IEEJ Trans. Ind. Appl.* 109 (1989) 542–548. <https://doi.org/10.1541/IEEJIAS.109.542>
- [89] 公益社団法人 高分子学会, “走査型電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy: SEM) | 高分子分析の原理・技術と装置メーカーリスト” [https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news\\_detail\\_67.html](https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_67.html) (参照 2024-01-11).
- [90] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, *Acta Mater.* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [91] JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会, “X線光電子分光法(XPS)の原理と応用” <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electronbeam/xps/> (参照 2023-09-29).
- [92] 株式会社日立ハイテク, “走査型白色干渉顕微鏡 原理解説” <https://www.hitachi-hightech.com/jp/ja/knowledge/microscopes/csi/csi-descriptions.html> (参照 2023-09-29).
- [93] 分析計測ジャーナル, “FTIR分析ATR法とは？そのための機器も紹介,” [https://bunseki-keisoku.com/article/normal/ftir\\_atr/](https://bunseki-keisoku.com/article/normal/ftir_atr/) (参照 2024-04-02).
- [94] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- [95] 理研計器株式会社, “光電子分光装置 A C – 2 オプションフェルミ準位測定器 F A C – 2 取扱説明書” <https://product.rikenkeiki.co.jp/assets/pdf/ac/t5-0321%20FAC-2.pdf> (参照 2023-09-29).
- [96] T. Handa, D. M. Tex, A. Shimazaki, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Charge Injection Mechanism at Heterointerfaces in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells Revealed by Simultaneous Time-Resolved Photoluminescence and Photocurrent Measurements,

- J. Phys. Chem. Lett. 8 (2017) 954–960.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.6B02847>
- [97] A. A. B. Baloch, F. H. Alharbi, G. Grancini, M. I. Hossain, M. K. Nazeeruddin, N. Tabet, Analysis of Photocarrier Dynamics at Interfaces in Perovskite Solar Cells by Time-Resolved Photoluminescence, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 26805–26815.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B07069>
- [98] Y. Yamada, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Spontaneous Defect Annihilation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films at Room Temperature Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 482–486.  
<https://doi.org/10.1021/JZ5026596>
- [99] I. Zarazua, G. Han, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, F. F. Santiago, I. M. Seró, J. Bisquert, G. G. Belmonte, Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 5105–5113.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02193>
- [100] 太陽光発電の仕組み, “MPPT方式” [http://www.solartech.jp/charge\\_ctrl/mppt.html](http://www.solartech.jp/charge_ctrl/mppt.html) (参照 2023-09-29).
- [101] J. J. Cao, Y. H. Lou, W. F. Yang, K. L. Wang, Z. H. Su, J. Chen, C. H. Chen, C. Dong, X. Y. Gao, Z. K. Wang, 2022, Multifunctional potassium thiocyanate interlayer for eco-friendly tin perovskite indoor and outdoor photovoltaics, *Chem. Eng. J.* 433, 133832. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133832>
- [102] A. K. Baranwal, K. Nishimura, D. Liu, M. A. Kamarudin, G. Kapil, S. Saini, T. Yabuki, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, K. Miyazaki, Q. Shen, S. Hayase, Relationship between Carrier Density and Precursor Solution Stirring for Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells Performance, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 4002–4007.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03622>
- [103] L. Wang, Q. Miao, D. Wang, M. Chen, H. Bi, J. Liu, A. K. Baranwal, G. Kapil, Y. Sanehira, T. Kitamura, T. Ma, Z. Zhang, Q. Shen, S. Hayase, 2023. 14.31% Power Conversion Efficiency of Sn - Based Perovskite Solar Cells via Efficient Reduction of Sn<sup>4+</sup>. *Angewandte Chemie.* 33, e202307228.  
<https://doi.org/10.1002/ange.202307228>
- [104] F. Gu, S. Ye, Z. Zhao, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, 2018. Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification. *Sol. RRL.* 2, 1800136.  
<https://doi.org/10.1002/solr.201800136>
- [105] W. Li, J. Li, J. Li, J. Fan, Y. Mai, L. Wang, Additive-assisted construction of all-inorganic CsSnI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mesoscopic perovskite solar cells with superior thermal stability

- up to 473 KJ, *Mater. Chem. A.* 4 (2016) 17104–17110.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA08332C>
- [106] T. Nakamura, S. Yakumaru, M. A. Truong, K. Kim, J. Liu, S. Hu, K. Otsuka, R. Hashimoto, R. Murdey, T. Sasamori, H. D. Kim, H. Ohkita, T. Handa, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, 2016. Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution. *Nat. Commun.* 11, 3008.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16726-3>
- [107] N. Ito, M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Ogomi, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Mixed Sn–Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 1682–1688.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00275>
- [108] T. Naito, M. Takagi, M. Tachikawa, K. Yamashita, T. Shimazaki, Theoretical Study of the Molecular Passivation Effect of Lewis Base/Acid on Lead-Free Tin Perovskite Surface Defects, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2023) 6695-6701.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c01450>
- [109] M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, Z. Wang, K. Hamada, K. Nishimura, Q. Shen, S. Hayase, Suppression of charge carrier recombination in lead-free tin halide perovskite via Lewis base post-treatment, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 5277-5283.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02024>
- [110] Z. Zhang, M. A. Kamarudin, A. K. Baranwal, G. Kapil, S. R. Sahamir, Y. Sanehira, M. Chen, L. Wang, Q. Shen, S. Hayase, 2022. Sequential Passivation for Lead-Free Tin Perovskite Solar Cells with High Efficiency. *ANGEW. CHEM. INT. ED.* 61, e202210101 <https://doi.org/10.1002/anie.202210101>
- [111] Z. Zhang, L. Wang, A. K. Baranwal, S. R. Sahamir, G. Kapil, Y. Sanehira, M. A. Kamarudin, K. Nishimura, C. Ding, D. Liu, Y. Li, H. Li, M. Chen, Q. Shen, T. S. Ripolles, J. Bisquert, S. Hayase, Enhanced efficiency and stability in Sn-based perovskite solar cells by trimethylsilyl halide surface passivation, *J. Energy Chem.* 71 (2022) 604-611. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.02>
- [112] L. Wang, M. Chen, S. Yang, N. Uezono, Q. Miao, G. Kapil, A. K. Baranwal, Y. Sanehira, D. Wang, D. Liu, T. Ma, K. Ozawa, T. Sakurai, Z. Zhang, Q. Shen, S. Hayase, SnO<sub>x</sub> as Bottom Hole Extraction Layer and Top In Situ Protection Layer Yields over 14% Efficiency in Sn-Based Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 3703–3708. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c01659>
- [113] E. W. G. Diao, E. Jokar, M. Rameez, Strategies To Improve Performance and Stability for Tin-Based Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 4, (2019) 1930-1937. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01179>

- [114] M. Chen, G. Kapil, L. Wang, S. R. Sahamir, A. K. Baranwal, K. Nishimura, Y. Sanehira, Z. Zhang, M. A. Kamarudin, Q. Shen, S. Hayase, 2022, High performance wide bandgap Lead-free perovskite solar cells by monolayer engineering, *Chem. Eng. J.* 436, 135196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135196>
- [115] P. Vanysek, Electrochemical series, in: D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, Taylor & Francis. Oxfordshire, 2000, pp. 8-33.
- [116] G. L. Larson, J. L. Fry, *Ionic and Organometallics-Catalyzed Organosilane Reductions*, Organic Reactions, Wiley, Hoboken, 2008. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or071.01>
- [117] J. Zhang, P. Wang, X. Huang, J. Xu, L. Wang, G. Yue, X. Lu, J. Liu, Z. Hu, Q. Wang, Y. Zhu, Polar molecules modify perovskite surface to reduce recombination in perovskite solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 9090-9095. <https://doi.org/10.1039/C5RA21698B>
- [118] S. Jariwala, S. Burke, S. Dunfield, R. C. Shallcross, M. Taddei, J. Wang, G. E. Eperon, N. R. Armstrong, J. J. Berry, D. S. Ginger, Reducing Surface Recombination Velocity of Methylammonium-Free Mixed-Cation Mixed-Halide Perovskites via Surface Passivation, *Chem. Mater.* 33 (2021) 5035-5044. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00848>
- [119] G. Kieslich, S. Sun and A.K. Cheetham, Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog, *Chem. Sci.* 5 (2014) 4712-4715. <https://doi.org/10.1039/C4SC02211D>
- [120] G. Kieslich, S. Sun and A.K. Cheetham, An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3430-3433. <https://doi.org/10.1039/C5SC00961H>
- [121] M. Hu, R. Nie, H. Kim, J. Wu, S. Chen, B. W. Park, G. Kim, H. W. Kwon, S. I. Seok, Regulating the Surface Passivation and Residual Strain in Pure Tin Perovskite Films, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 3555-3562. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01575>
- [122] M. Liao, B. B. Yu, Z. Jin, W. Chen, Y. Zhu, X. Zhang, W. Yao, T. Duan, I. Djerdj, Z. He, Efficient and Stable FASnI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells with Effective Interface Modulation by Low-Dimensional Perovskite Layer, *Chem Sus Chem.* 12 (2019) 5007-5014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902000>
- [123] R. E. Pabst, D. L. Perry, J. L. Margrave, J. L. Franklin, Electron impact studies of tin tetrahalides SnCl<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub> and SnI<sub>4</sub>, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 24 (1977) 323–333. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(77\)80039-9](https://doi.org/10.1016/0020-7381(77)80039-9)
- [124] H. H. Fang, S. Adjokatse, S. Shao, J. Even, M. A. Loi, 2018. Long-lived hot-carrier



- light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites. *Nat. Commun.* 9, 243. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02684-w>
- [125] F. Ye, S. Zhang, J. Warby, J. Wu, E. G. Partida, F. Lang, S. Shah, E. Saglamkaya, B. Sun, F. Zu, S. Shoaee, H. Wang, B. Stiller, D. Neher, W. H. Zhu, M. Stolterfoht, Y. Wu, Overcoming C60-induced interfacial recombination in inverted perovskite solar cells by electron-transporting carborane, *Nat Commun.* 13, 7454. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34203-x>
- [126] M. Chen, G. Kapil, Y. Li, M. A. Kamarudin, A. K. Baranwal, K. Nishimura, S. R. Sahamir, Y. Sanehira, H. Li, C. Ding, Z. Zhang, Q. Shen, S. Hayase, Large synergy effects of doping, a site substitution, and surface passivation in wide bandgap Pb-free ASnI2Br perovskite solar cells on efficiency and stability enhancement, *J. POWER SOURCES*, 520 (2022) 230848.
- [127] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Lead-free Tin-halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency, *Nano Energy.* 74 (2020) 104858. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104858>
- [128] S. W. Cho, P. Pandey, S. Yoon, J. Ryu, D. -G. Lee, Q. Shen, S. Hayase, H. Song, H. Choi, H. Ahn, C. -M. Oh, I. -W. Hwang, J. S. Cho, D. -W. Kang, Anchoring self-assembled monolayer at perovskite/hole collector interface for wide bandgap Sn-based solar cells with a record efficiency over 12%, *Surf. Interfaces.* 42 (2023) 105478. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103478>
- [129] 都鳥 顕司、大岡 青日、森 茂彦、軽量・フレキシブルなフィルム型ペロブスカイト太陽電池ミニモジュールの高効率化、*東芝レビュー*、73 (2014) 13-17.
- [130] C. Schultz, M. Fenske, J. Dagar, A. Zeiser, A. Bartelt, R. Schlatmann, E. Unger, B. Stegemann, Ablation mechanisms of nanosecond and picosecond laser scribing for metal halide perovskite module interconnection – An experimental and numerical analysis, *Solar Energy.* 198 (2020) 410-418.
- [131] A. C. Flick, N. Rolston, R. H. Dauskardt, Indirect Liftoff Mechanism for High-Throughput, Single-Source Laser Scribing for Perovskite Solar Modules, *Adv. Energy Mater.* 14 (2024) 2303175. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303175>
- [132] L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche, X. Liang, D. Ding, G. Min, R. J. E. Westbrook, B. Gaggio, T. J. Macdonald, M. S. Islam, S. A. Haque, Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide, *Nat. Commun.* 12 (2021) 2853. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22864-z>
- [133] W. Żuraw, F. A. V. Pacheco, J. S-. Diaz, Ł. Przypis, M. A. M. Escobar, S. Almosni, G. Vescio, J. P. M-. Pastor, B. Garrido, R. Kudrawiec, I. M-. Seró, S. Öz, Large-Area,

- Flexible, Lead-Free Sn-Perovskite Solar Modules, *ACS Energy Lett.* 8 (2023) 4885-4887. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c02066>
- [134] Sigma-Aldrich, “g-Butyrolactone ReagentPlus | B103608, ” <https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/b103608> (参照 2023-11-01).
- [135] 日本筆記具工業会, “マーキングペンのしくみについて, ” [http://www.jwima.org/markingpen/03markingpen\\_construction/03-1markingpen.html](http://www.jwima.org/markingpen/03markingpen_construction/03-1markingpen.html) (参照 2024-04-02).
- [136] M. Aditi, S. Karpagam, B. Nandini, B. S. Murugan, Automated Writing and Drawing Machine, *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING RESEARCH & TECHNOLOGY (IJERT) ETEDM*, 7 (2029) IJERTCONV7IS06049. <https://doi.org/10.17577/IJERTCONV7IS06049>
- [137] G. Bot, N. van de Braak, H. Challa, S. Hemming, TH. Rieswijk, G. van Straten, I. Verloot, THE SOLAR GREENHOUSE: STATE OF THE ART IN ENERGY SAVING AND SUSTAINABLE ENERGY SUPPLY, *Acta Hortic.* 691 (2005) 501-508. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2005.691.59>
- [138] R. H. E. Hassanien, M. Li, W. D. Lin, Advanced applications of solar energy in agricultural greenhouses, *Renew. Sust. Energ.* 54 (2016) 989-1001. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.095>
- [139] M. Cossu, L. Murgia, L. Ledda, P. A. Deligios, A. Sirigu, F. Chessa, A. Pazzona, Solar radiation distribution inside a greenhouse with south-oriented photovoltaic roofs and effects on crop productivity, *Appl. Energy.* 133 (2014) 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.070>
- [140] A. Yano, M. Kadowaki, A. Furue, N. Tamaki, T. Tanaka, E. Hiraki, Y. Kato, F. Ishizu, S. Noda, Shading and electrical features of a photovoltaic array mounted inside the roof of an east–west oriented greenhouse, *Biosyst Eng.* 106 (2010) 367-377. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.04.00>
- [141] E. Ravishankar, R. E. Booth, C. Saravitz, H. Sederoff, H. W. Ade, B. T. O’ Connor, Achieving Net Zero Energy Greenhouses by Integrating Semitransparent Organic Solar Cells, *Joule.* 4 (2020) 490-506. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.018>
- [142] D. Wang, H. Liu, Y. Li, G. Zhou, L. Zhan, H. Zhu, X. Lu, H. Chen, C. -Z. Li, High-performance and eco-friendly semitransparent organic solar cells for greenhouse applications, *Joule*, 5 (2021) 945-957. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.02.010>
- [143] 野村 大志郎、廣谷 太佑、園 勇哉、武谷 利広、農地発電用途に最適化された円筒形太陽電池の開発、*フジコー技法—tsukuru*、30 (2022) 55-62.
- [144] J. Liu, E. Pattey, Retrieval of leaf area index from top-of-canopy digital photography over agricultural crops, *Agric For Meteorol.* 150 (2010) 1485-1490.

- <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.08.002>
- [145] Tuigarden, “PLANTING CALENDER, ” <https://tuigarden.co.nz/media/3530/tui-planting-calendar-poster.pdf> (参照 2024-01-22).
- [146] NPO地域づくり工房, “緑視率計算サービス”  
<https://assessment.forum8.co.jp/assessment/php/greenCoverageRateUpload.php>  
(参照 2023-11-13).
- [147] 静岡農試・園芸部, “日射量がサラダナ・チンゲンサイの硝酸イオン濃度へ及ぼす影響” [https://www.naro.affrc.go.jp/org/narc/seika/kanto17/07/17\\_07\\_21.html](https://www.naro.affrc.go.jp/org/narc/seika/kanto17/07/17_07_21.html) (参照 2023-11-13).
- [148] O. Björkman, Responses to Different Quantum Flux Densities, in: O. L. Lange, P. S. Nobel, C. B. Osmond, H. Ziegler Physiological Plant Ecology I. Encyclopedia of Plant Physiology, vol 12 / Springer, Berlin, Heidelberg. 1981, pp. 57-107.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-68090-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-68090-8_4)
- [149] 気象庁, “京田辺（京都府） 2023年10月（日ごとの値） 詳細（風・日照・雪）”  
[https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/daily\\_a1.php?prec\\_no=61&block\\_no=0598&year=2023&month=10&day=&view=a3](https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/daily_a1.php?prec_no=61&block_no=0598&year=2023&month=10&day=&view=a3) (参照 2023-11-13).
- [150] .Y. Yan, H. C. Liu, R. Y. Chen, S. W. Song, G. W. Sun, 199 Effects of Different Shading-Net on Growth and Quality of Flowering Chinese Cabbage, *Acta Hort.* 907 (2011), 199-203. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2011.907.29>

# 実績一覧

## 学術論文

(1) Sota Kikuchi, Takayuki Okamoto, Mengmeng Chen, Shen Qing, Shuzi Hayase, “Efficiency-enhancement of lead-free  $\text{ASnI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells by phenyltrihydrosilane passivation effective for  $\text{Sn}^{4+}$  reduction and hydrophobization”, Next Materials. 3(2024), 100098. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2023.100098>

# 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切親身なご指導とご鞭撻を賜りました電気通信大学 早瀬 修二 特任教授、沈 青 教授に心から感謝いたします。

社会人ドクターとして学業を修めるのにあたり、様々なご検討・ご対応をして頂きました電気通信大学 谷口 彬雄 客員教授 株式会社カーメイト 徳田 勝 社長、真子 義邦 氏、笠原 正英 氏、岡本 貴行 氏に心より御礼申し上げます。

共同実験を進めるにあたり、ご協力頂きましたウシオ電機株式会社 中村 雅規 氏、CKD株式会社 林 雅博 氏、株式会社茂広組 松尾 圭一郎 氏、株式会社フジコー 野村 大志郎 氏に心より御礼申し上げます。

本研究は、多くの方々の御支援、御協力の下に行われており、諸氏に改めて感謝の意を表します。

2024年6月 菊池 創太

# 著者略歴

## 学歴

- 2011年4月 東京都立清瀬高等学校入学
- 2014年3月 同上 卒業
- 2014年4月 電気通信大学 情報理工学部 先端工学基礎課程 入学
- 2018年3月 同上 学士修了
- 2021年4月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 基盤理工学専攻 博士後期課程 入学
- 2024年3月 同上 単位取得済退学

現在に至る

## 職歴

- 2018年4月 株式会社カーメイト 入社

現在に至る

## 研究歴

- 2020年4月 電気通信大学 i-PERC 早瀬研究室 研究員
- 2021年3月 同上 契約期間満了