📖 特集 I

ペロブスカイト太陽電池の将来

金属酸化物半導体を用いた低温作製ペロブス カイト太陽電池の開発と最近の展望

Recent development and progresses of low-temperature processed perovskite solar cells based on metal oxide semiconductors

沼田陽平*·宮坂 力**

1. はじめに

ペロブスカイト構造 (ABX₃) を有するハロゲン 化鉛を光活性層に用いたペロブスカイト太陽電池 (PSC) は 2012 年に全固体セルで約 10% の変換効 率が報告されて以降^(1,2),実験室レベルでは高価な 設備が不要であることもあって世界中で多くの研究 者が研究に参加した結果,飛躍的に性能が向上し, 現在では小面積セルにおいて公認最高変換効率が 23.3% (ISCAS, China)⁽³⁾ と Si 系太陽電池に迫る性 能が報告されている.大面積化に関しても積極的に 研究開発が行われており,1 cm²のセルでも 20% 以 上⁽⁴⁾, また,703 cm²のモジュールで 11.7% の変換 効率が東芝より報告されている⁽⁵⁾.

一方で,この最高効率(23%)は p-i-n 各界面に おけるキャリア移動に必要なエネルギー差(0.4 eV)によるロスを考慮に入れると、単接合の PSC における Shockley-Queisser 限界の上限値にかなり 近づいてきている.同時に最近の報告では20%を 越える変換効率はもはや珍しいものではなく, PSC の研究がここ数年である程度成熟したと感じてい る. このような背景により, 最近では単純な高効率 (を目指した研究開発)ではなく,独自性,高付加 価値を期待できるような派生分野への広がりを見せ ている. 例えば、大面積モジュールやタンデム型太 陽電池の開発,高電圧,高電流化,更には非鉛系材 料の開発などの低毒性、高安定性を有する新材料の 開発などである。筆者らは比較的研究の初期段階か ら高効率のみならず、種々の派生技術のベースとな りうるデバイスの低温作製技術の開発や, 非鉛系材 料の開発に注力してきた. 今回はその中から, 低温 作製技術を用いる研究成果と、最近の技術発展に関 して紹介する.

2. ペロブスカイト太陽電池の構造と酸化物薄 膜の低温作製

PSC の構造は、開発における歴史的背景より大 まかにメソポーラス (mesoscopic) 型, プラナー型 (planar), 逆型 (inverse) 構造の3種類に分類でき る (Figure 1). もともと色素増感型太陽電池を元 にして開発されたことから,酸化チタンを用いたメ ソポーラス型デバイスが初めに報告され、その後、 PSC の本質は増感型よりも、半導体型に近いので はないかということからメソポーラス層を取り除い たプラナー型デバイスが開発された.一方,有機薄 膜太陽電池 (OPV) の研究者らにより, OPV の光 活性層をペロブスカイトに置換した逆型構造が開発 された. "逆型"の名称の由来は入射光側にホール 輸送層(HTL)が、トップ側に電子輸送層(ETL) が存在し、メソポーラス型とはキャリア移動方向が 逆転していることに起因する. OPV から発展した ため、HTL に PEDOT: PSS などの p- 型有機半導





*東京大学 先端科学技術研究センター 特任講師 ** 桐蔭横浜大学 工学研究科 特任教授 体を, ETL に PCBM などの n- 型有機半導体を用い たものが多く,基本的には低温で作製されている. しかしながら,無機材料と比べてやや耐久性に劣り, 材料が高価である.また,これらは酸素や水分に弱 く,デバイス作製をグローブボックスのような不活 性雰囲気下で行う必要がある.色素増感太陽電池の 低温作製技術を有していたという背景もあり⁽⁶⁾, 我々は金属酸化物を用いたメソポーラス型 PSC の 低温作製に注目してきた.

一言に"低温"といってもその定義,範囲は分野 によって異なる. PSC の "低温" 作製に関しては, いくつかの要請からある程度の基準があると考えて いる、まず、低温作製技術が必要とされる用途とし て考えられるのが、タンデム太陽電池、また、フレ キシブル太陽電池である. タンデム太陽電池はボト ムセルとトップセルのどちらにペロブスカイトを用 いるか、また、組み合わせる太陽電池が何か、とい うことによって許容されるプロセス温度の上限は変 わってくる。例えば、シリコン太陽電池のボトムセ ル上にペロブスカイトのトップセルを作製する場合 であれば比較的高温まで耐えられるが、ペロブスカ イトがボトムセルになる場合は最大でも100℃程度 に抑える必要がある.また、フレキシブル太陽電池 では多くの場合、プラスチックフィルム基板上に発 電層を構築するため、このプラスチックフィルムが 耐えられる温度が上限となる.一般的にはPET (polyethylene terephthalate) や PEN (poly-ethylene naphthalete) フィルム上にスパッタなどで ITO 層 を作製したものが用いられるため、熱による変形な どを考慮して最高でも150℃程度に抑えるのが望ま しい.

また、作製プロセスの低温化にはコスト面から考 えても大きなメリットが有る.処理温度が低いため、 設備が安価になり、かつ、急激な温度変化による破 損を防ぐための昇温/冷却時間を短縮することがで きる.実際に我々の研究室では加熱設備がマッフル 炉からホットプレートや恒温槽になり、昇温/冷却 時間も4~5時間から10分程度まで短縮された. 更に、フィルム上に作製(フレキシブル化)できれ ば、ガラス基板と比べて大幅な軽量化が可能であり、 かつ、薄いシートを丸めてロールのような形にすれ ば、大きな"板"であるモジュールと比べて大幅な 省スペースとなり、スケールメリットが効きやすい 材料コストと比べて本質的に低減しづらい保管、輸 送コストや設置コストの削減も可能になる.本論文 では我々の研究成果とともに、既報の酸化物半導体 を用いた低温作製型 PSC をメソポーラス型,プラ ナー型(順構造,及び,逆構造),真空プロセスな どを組み合わせたものに分けて紹介していく.

3. メソポーラス型デバイス

まずは、メソポーラス型デバイスの低温作製につ いて紹介する.メソポーラス型デバイスではキャリ アの再結合を防ぐための緻密層(CL)と表面積を 広くするためのメソポーラス層を低温で作製する必 要がある.酸化チタンナノ粒子を用いたメソポーラ ス層では、十分なキャリア移動度を確保するために、 粒子間の結合をしっかりと構築する必要がある.従 来の色素増感用の酸化チタンペーストでは粒子間の 凝集を防ぎ、且つ、厚膜を作製するためにある程度 の粘性が必要なためにα-テルピネオールやポリエ チレングリコール (PEG), アセチルアセトンなど の高沸点溶媒やポリマー類を含んでおり、これらの 有機物を焼き飛ばすために高温が必要であった (Figure 2). 一方, PSC の場合はスピンコート法や スプレー法で基板を作製するため、むしろナノ粒子 の懸濁液は低粘度であるほうが好ましく、アルコー ルやエーテル類の炭素鎖長や分枝度、混合比率を変 えるなど溶媒種の工夫のみでナノ粒子の凝集を防ぐ ことにより100~150℃程度の比較的低い温度で乾 燥するだけで適当な電子移動度を有するメソポーラ ス層の作製が可能となっている. 我々は, Brookite TiO₂ナノ粒子の分散液を用いて,いくつかの低温 作製 PSC を報告している. 高温焼成した TiO₂ CL に Brookite TiO₂ナノ粒子を組み合わせた基板を用





TO2 paste Brookite TiO2 SnO2 suspension suspension

Figure 2 (top) Molecular structures of additives and solvents in TiO_2 paste/suspensions. (bottom) Photograph of diluted suspensions from TiO_2 paste, Brookite TiO_2 suspension, and SnO_2 suspension.

いて、MAPbI₃ (MA = メチルアンモニウム)で最 高 14.3% の変換効率を報告した⁽⁷⁾. 比較として高 温で作製した anatase TiO₂ メソポーラス層を用い たセルと比べて、Brookite の場合、粒子径が小さい ため、メソポーラス層の表面ラフネスが小さくなり、 ペロブスカイト層の被覆率が向上した. その結果、 フィルファクター (FF)と開放電圧 (V_{oc})が向上 し、高い変換効率を得ることができた. さらに、混 合カチオンハロゲン系ペロブスカイトである (FAPbI₃)₀₈₅ (MAPbBr₃)₀₁₅ (FA = ホルムアミジニ ウム)を用い、ペロブスカイト層のアニール条件を 最適化することによって最高で 18.5% の変換効率を 得ることができた⁽⁸⁾.

さらに CL も低温で作製することで, PSC の構造 全体を低温作製することが可能になる. CL として アモルファス酸化スズ (SnOx)を用い, Brookite TiO₂ と組み合わせることで,メソポーラス型 PSC を 150 ℃以下で作製した ⁽⁹⁾. プラスチックフィル ム基板上に作製したフレキシブルセルでは最大 13.4% の変換効率が得られた. 100 回の折り曲げ試 験後ではヒステリシスが増大したものの, 10% 以上 の変換効率を保持していた.

一般的に酸化チタン膜の原料として使われている [Ti(acac)₂(*i*PrO)₂] よりも反応性の高い Ti(*i*PrO)₄ や TiCl₄ を用いることにより TiO₂ CL を低温作製す ることができた. これらの材料を TCO 基板に塗布 後、150 ℃以下で乾燥することで、アモルファス酸 化チタン膜が得られた.Nbをドープした酸化チタ ンはキャリア移動度が大きく向上することが知られ ており⁽¹⁰⁾, Nb を数% ドープすることで FTO など の透明導電膜の代替材料としての研究が行われてい た. [Ti(*i*PrO)₄] に [Nb(EtO)₅] を添加することで, Nb-dope TiO_x を作製し, CL の抵抗の低減を図ると ともに、厚膜化によるピンホールの生成を防ぐことで 低温作製 PSC の高性能化に成功した(Figure 3)⁽¹¹⁾. CL として用いるためにはキャリア濃度が高すぎて も問題となるため、慎重に Nb のドープ量を制御し、 4%の添加量のときに太陽電池として最も高い性能 が得られた. 前述の MA-FA 混合ペロブスカイトを 用いて、すべてのプロセス温度を100℃以下に抑え て、最高で19.1%の変換効率が得られた. さらに、 より熱安定性の高い FA₀₈₅Cs₀₁₅PbI₃ ペロブスカイト を用いてプロセス温度 130 ℃以下で最高 19.8% の変 換効率を達成した.変換効率のみならず、J-V曲 線のヒステリシスも大きく減少し、ペロブスカイト - メソポーラス層界面だけでなく, CL とメソポー

ラス層,またはFTOとの界面の状態がヒステリシ スに大きな影響を与えることが分かった。上記のプ ロセス温度の上限はペロブスカイト膜の作製温度で あるため,ペロブスカイトの前駆体膜を貧溶媒に浸 漬することで結晶化させる Solvent-Solvent extraction⁽¹²⁾ や減圧結晶化法⁽¹³⁾ のような、室温付 近でペロブスカイトを作製できる技術と組み合わせ れば、製造プロセスのさらなる低温化も可能である. また、現在、我々のグループで得られている最も高 い変換効率は低温作製デバイスで得られており, TiCl_を を用いて ITO 上に作製したアモルファスの TiO_x CLとBrookite TiO₂の組み合わせにより, 150 ℃以下のプロセス温度で 21.6% の変換効率を得 ている⁽¹⁴⁾. 高効率が得られた理由としては、平滑 性の高い ITO 上に粒界の無いアモルファス膜を CL として使用することにより,抵抗を下げるために膜 厚を10 nm 以下にしてもピンホールの少ない膜を 得ることができた点, また, TiCl₄を原料に用いた ことで塩化物イオンによりアモルファス酸化チタン 膜の欠陥がパッシベーションされたことなどが原因 と考えられる.

4. プラナー型デバイス

プラナー型はメソポーラス型からメソポーラス層 を除いたシンプルな構造をしている(Figure 1). TiO₂ CL の場合,ペロブスカイト-酸化チタン間の 電子移動速度があまり早くないため,界面の面積が メソポーラス型と比較して大幅に小さくなるプラ ナー型構造では J-V 曲線のヒステリシスが非常に大 きくなってしまうという問題がある.意外なことに,



Figure 3 Cross-sectional image of (a) high-temperature (500 $^{\circ}$ C) sintered CL and (b) low -temperature (100 $^{\circ}$ C) prepared CL based PSCs. (c) J-V curves and (d) photovoltaic parameters of (FAPbI₃) _{0.85} (APbBr₃) _{0.15} PSCs based on Nb/ TiOx CLs.

低温作製のアモルファス、または、結晶性が低い酸 化チタン膜ではヒステリシスが低減. または完全に 消失した. ヒステリシスはバイアス電圧の掃引速度 に対して電流変化の応答が遅いために見かけの形状 が異なって見えるもので、ペロブスカイト結晶の欠 陥やイオンマイグレーション、ペロブスカイトと酸 化チタン界面における格子不整合や微小な空孔による キャパシタ成分などが発生の原因とされている(15-17). 高温で焼成した膜とアモルファス膜を比較すると. いくつかの違いが見られる.アモルファス膜では比 較的膜厚が厚く、基板表面に沿った形状をしている (Figure 3). 一方, 高温で焼成した膜では膜厚は大 分薄くなるが, 膜自体が微小粒子で構成されており, また、焼成時に溶媒などの有機物が失われる際に膜 がシュリンクすることでクラックやFTO との間に 空孔が生成する. アモルファス酸化物膜であれば格 子不整合が起こりにくく、また、界面の空孔なども 発生しないことからヒステリシスが消失したと考え られる.

筆者らの研究室ではスピンコート法により TiCl₄ から作製した前駆体膜を水熱合成などで使用する オートクレーブを用いて 150 ℃で水蒸気アニールす ることで結晶性の酸化チタン膜を得ることに成功し ている⁽¹⁸⁾.面白いことに、本手法で作成した TiO₂ 膜では表面にピラミッド状のテクスチャーが生成し メソポーラス型に類似した構造に変化していた (Figure 4). また、XRD 測定の結果、この TiO₂ CL は Anatase 相と Brookite 相が共存していることが 明 ら か に な っ た.ペロブス カ イ ト と し て $Cs_{005}FA_{08}MA_{015}Pb(I_{085}Br_{015})_3$ を用いてプラナー型セ





Figure 4 Cross-sectional SEM images (a) high temperature annealed (500 °C) and steamannealed (SA) TiO₂ CLs. (c) *J-V* cures of and PSCs based on these CLs.

ルを作製したところ最高で 18.9% の変換効率が得ら れた. 500 ℃以上の高温で作製した CL を用いた場 合,変換効率が大きく劣り,かつ,ヒステリシスが 大幅に増大した.また,ナノ粒子の懸濁液をスピン コートなどで塗布することによって CL を作製した 例も報告されている⁽¹⁹⁾.メソポーラス層との違い はナノ粒子の粒子径で,明確な基準はないものの 20 nm 以下の微小粒子であれば,CL として働く事 ができる程度の緻密な膜を構成可能である.

酸化チタン以外の材料を用いた低温作製 PSC と しては、SnO₂(123 ℃, 18.22%)⁽²⁰⁾, Nb-dope TiO₂(185 ℃, 19.23%)⁽²¹⁾, ZnO-K(<150℃, 19.9%)⁽²²⁾, ZnO-S(19.65%, 130℃)⁽²³⁾, Nb₂O₅ (r.t. 17.1%, flexible)⁽²⁴⁾ NbOx (r.t, 19.09%)⁽²⁵⁾ などが報告さ れている.

低温で作製した酸化物膜は結晶化が完全でなかったり,原料が残っていたりすることもあり,CLがペロブスカイトと直接接触するプラナー型デバイスではこれらがペロブスカイトと反応してしまうこともある.また,本質的に材料同士が反応してしまう場合もあり,例えば,ZnOはMAと反応し,ペロブスカイトが分解することが報告されている⁽²⁶⁾.

近年の報告で特に注目すべき材料として,酸化ス ズが挙げられ,最近酸化スズの微小ナノ粒子を用い たプラナー型デバイスで非常に高い変換効率が多数 報告されている^(27,28).この材料の特徴として,市 販されているナノ粒子のコロイド分散液を希釈後, ITO上にスピンコートで塗布し,ホットプレート を用いて150 ℃で乾燥するだけで基板が作製でき, 適切にペロブスカイト層を作製すれば容易に20% 以上の変換効率が得られる点が挙げられ,実際にわ れわれの研究グループでも20%程度の変換効率が 得られている.

また, CdS (16.3%)⁽²⁹⁾ や TiS₂ (r.t., 17.37%, フ レキシブル; r.t., 18.79%)^(30,31) などの金属硫化物 もペロブスカイト太陽電池の CL として使われてい る.

5. 逆型構造デバイス

逆型構造では受光面が HTL となるため, p-型の 透明酸化物半導体が必要となる. p-型の透明酸化物 半導体としては酸化ニッケル,酸化銅,酸化バナジ ウム,酸化コバルト,酸化モリブデンなどが知られ ているが,一般的に p-型の酸化物半導体は低温で キャリア移動度が大きな薄膜を作製することが困難 である.これは,低温での成膜の場合,キャリア輸 送特性を支配する欠陥の制御が困難であること,また,金属イオンの原子軌道の広がりが小さく,かつ 異方性が大きいためアモルファスや結晶性の低い膜 では,キャリア移動度が大きく低下することに起因 する.

このような理由により,p型半導体薄膜の低温作 製は困難だが,前述した順型構造と同様にあらかじ め結晶性の高いナノ粒子を作製しておき,これを塗 布することによって,逆構造型デバイスでも高効率 PSC を低温で作製した例が報告されている.[Cu: NiO (r.t., 18.6%, フレキシブル)⁽³²⁾, CuCrO₂ (150°C, 19%)⁽³³⁾, NiCo₂O₄ (200°C, 18.23%)⁽³⁴⁾, CuOx (80°C, 17.1%)⁽³⁵⁾, V₂O₅ (14.13%)⁽³⁶⁾]

また、CuI⁽³⁷⁾ やCuSCN⁽³⁸⁾のような一価の銅塩 もHTLとして用いられ高い効率を達成しているが、 DMF や DMSO などの極性溶媒に溶解するため、 溶液法で作製するペロブスカイトの下地として利用 することは困難であり、また、ペロブスカイトとア ニオン交換を起こし徐々に分解するため長期安定性 において問題がある⁽³⁹⁾.

6. 真空,及び,ガスプロセスを用いた,低温 作製ペロブスカイト太陽電池

やや趣旨からは外れるが、スパッタや ALD など の真空プロセスや CVD のようなガスを用いた酸化 物薄膜の低温作製手法も報告されている.これらの 手法では初期の設備投資にかかる費用が大きくなる が、大面積の基板を均一に作製するという点からは 非常に優れている.スパッタで作成した TiO₂ (16.1%、ガラス基板、15.1% フレキシブル)⁽⁴⁰⁾、 SnO₂ (r.t. ~ 250℃、11 ~ 14%)⁽⁴¹⁾.また、ALD 法 で作製した TiO₂ (18.26%)⁽⁴²⁾、TiO₂-F (14.8%)⁽⁴³⁾、 SnO₂ (50℃、17.5%)⁽⁴⁴⁾ などを用いた PSC が報告 されている.

7. おわりに

本稿では低温作製 PSC について解説し, その中 でも耐久性とコストに優れる金属酸化物半導体を用 いたデバイスを紹介した.メソポーラス層の作製に おいては低温で十分な粒子間の結合を形成できるよ うな,ナノ粒子分散液の調製が重要である.ナノ粒 子を分散するために混合溶媒を利用することで,分 子量の大きな(高沸点の)分散剤を用いずに粒子の 凝集を防ぎ,かつ,比較的低温で乾燥が可能なナノ 粒子分散液を実現した.また,CLの作製において は成膜時と乾燥時の環境制御が重要である.反応性 の高い前駆体を用いるため、成膜(スピンコート) は低湿度環境で行い、その後の乾燥は結晶化に必要 な空気中の水分(湿度)が十分に存在する環境で行 うことで、平滑性が高く、キャリア移動度の高い高 品質な酸化物膜を作成することができる.これらの 技術、材料を活用することにより、100~150℃の 低温プロセスで約20%の変換効率を得ることに成 功した.最近では結晶度が高く粒子径の小さなナノ 粒子を分散させた懸濁液から緻密層を作製した報告 も多数あり、酸化スズなどの新しい材料に注目が集 まっている.

最後に、これから PSC の研究を始める、また、 現在デバイス作製に苦労している研究者には、M. Saliba らにより報告された "How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (*n-i-p*) and Inverted (*p-i-n*) Architectures" とい う論文を紹介したい⁽⁴⁵⁾.本文献はタイトル通り、 溶液の調製法から電極の蒸着まで、高効率デバイス の作製に関するノウハウ、tipsを詳細に説明した非 常に有用な論文である.

謝辞

本研究の一部は JST ALCA (有機無機ハイブリッ ド高効率太陽電池の開発),および,科研費(基盤 研究 C 17K05968)の支援によって行われた.各種 物性測定は東京大学,先端科学技術研究センターの 瀬川教授のご厚意によって行われた.桐蔭横浜大学, 實平研究員には Figure 4 の画像の提供を頂いた.

参考文献

- M. M. Lee, et al., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, **338** (6107), 643-647 (2012).
- 2) H.-S. Kim, et al., Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Effliciency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2, 591 (2012).
- 3) NREL, Best Research-Cell Efficiencies, (Dec. 2018 accessed) https://www.nrel.gov/pv/ assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf.
- 4) M. A. Green, et al., Solar Cell Efficiency Tables (Version 52), *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 26, 427-436 (2018).
- 5) (株) 東芝, (Dec. 2018 accessed) https:// www.toshiba.co.jp/rdc/detail/1806_03.htm

- 6) T. Miyasaka, et al., Toward Printable Sensitized Mesoscopic Solar Cells : Light-Harvesting Management with Thin TiO₂ Films, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 262 (2011).
- 7) A. Kogo, Y. Sanehira, M. Ikegami and T. Miyasaka, Brookite TiO₂ as a low-temperature solution-processed mesoporous layer for hybrid perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 20952-20957 (2015).
- 8) Y. Numata, et al., Controlled Crystal Grain Growth in Mixed Cation-Halide Perovskite by Evaporated Solvent Vapor Recycling Method for High Efficiency Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (22), 18739-18747 (2017).
- 9) A. Kogo, M. Ikegami and T. Miyasaka, A SnO_xbrookite TiO₂ bilayer electron collector for hysteresis-less high efficiency plastic perovskite solar cells fabricated at low process temperature, *Chem. Commun.*, **52**, 8119-8122 (2016).
- D. D. Mulmi, et al., Optical and electric properties of Nb-doped anatase TiO₂ single crystal, *J. Phys. Chem. Sol.*, 65, 1181 (2004).
- Y. Numata, et al., Nb-doped amorphous titanium oxide compact layer for formamidinium-based high efficiency perovskite solar cells by lowtemperature fabrication, *J. Mater. Chem. A*, 6, 9583-9591 (2018).
- 12) Y. Zhou, et al., Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solventsolvent extraction for high-performance solar cells, J. Mater. Chem. A, 3, 8178-8184 (2015).
- Y. Hu, et al., Highly efficient flexible solar cells based on a room-temperature processed inorganic perovskite, *J. Mater. Chem. A*, 6, 20365-20373 (2018).
- A. Kogo, et al., Amorphous Metal Oxide Blocking Layers for Highly Efficient Low-Temperature Brookite TiO₂-Based Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 2224-2229 (2018).
- L. Cojocaru, et al., Origin of the Hysteresis in I-V Curves for Planar Structure Perovskite Solar Cells Rationalized with a Surface Boundary-induced Capacitance Model, *Chem. Lett.*, 44 (12), 1750-1752 (2015).

- 16) L. Cojocaru, et al., Effect of TiO₂ Surface Treatment on the Current-Voltage Hysteresis of Planar-Structure Perovskite Solar Cells Prepared on Rough and Flat Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates, *Energy Technol.*, **5**, 1762-1766 (2017).
- 17) L. Cojocaru, et al., Determination of unique power conversion efficiency of solar cell showing hysteresis in the I-V curve under various light intensities, *Sci. Rep.*, 7 (1), 11790 (2017)
- 18) Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami and T. Miyasaka, Spontaneous Synthesis of Highly Crystalline TiO₂ Compact/Mesoporous Stacked Films by a Low-Temperature Steam-Annealing Method for Efficient Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 17195-17202 (2018)
- H. Tan, et al., Efficient and stable solutionprocessed planar perovskite solar cells via contact passivation, *Science*, **355**, 6326 (2017).
- M. Ulfa, et al., Charge Injection and Electrical Response in Low-Temperature SnO₂-Based Efficient Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (41), 35118-35128 (2018).
- 21) G. Yin, et al., Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells through Nb-Doping of TiO₂ at Low Temperature, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (12), 10752-10758 (2017).
- R. Azmi, et al., High Efficiency Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells Integrated with Alkali Metal Doped ZnO Electron Transport Layers, ACS Energy Lett.,
 3, 1241-1246 (2018).
- 23) R. Azmi, et al., Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control, Adv. Energy Mater., 8, 1702934 (2018).
- X. Ling, et al., Room-Temperature Processed Nb₂O₅ as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, **9** (27), 23181-23188 (2017).
- 25) C. Zhang, et al., Room-temperature solutionprocessed amorphous NbOx as an electron transport layer in high-efficiency photovoltaics,

J. Mater. Chem. A, 6, 17882-17888 (2018).

- 26) J. Song, et al., HC (NH₂) ₂PbI₃ as a thermally stable absorber for efficient ZnO-based perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8435 (2016).
- 27) Q. Jiang, X. Zhang, J. You, SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells, *Small*, 14 (31), 1801154 (2018).
- L. Xiong, et al., Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1802757 (2018).
- 29) M. Kim, et al., Ultra-thin Cadmium Sulfide Electron-transporting Layer for Planar Perovskite Solar Cell, *Chem. Lett.*, **47** (11), 1350-1353 (2018).
- 30) G. Yin, et al., Low-temperature and facile solution-processed two-dimensional TiS₂ as an effective electron transport layer for UV-stable planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 6, 9132-9138 (2018).
- 31) P. Huang, et al., Room-Temperature and Aqueous Solution-Processed Two-Dimensional TiS₂ as an Electron Transport Layer for Highly Efficient and Stable Planar n-i-p Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**(17), 14796-14802 (2018).
- 32) Q. He, et al., Room-Temperature and Solution-Processable Cu-Doped Nickel Oxide Nanoparticles for Efficient Hole-Transport Layers of Flexible Large-Area Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (48), 41887-41897 (2017).
- 33) H. Zhang, et al., Low-Temperature Solution-Processed CuCrO₂ Hole-Transporting Layer for Efficient and Photostable Perovskite Solar Cells, Adv. Energy Mater., doi: 10.1002/ aenm.201702762 (2018).
- 34) D. Ouyang, et al., Strategic Synthesis of Ultrasmall NiCo₂O₄ NPs as Hole Transport Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, Adv. Energy Mater., doi : 10.1002/ aenm.201702722 (2018).
- 35) W. Sun, et al, High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed CuOx hole transport layer, *Nanoscale*, 8, 10806-10813 (2016).

- 36) Y.-H. Lou and Z.-K. Wang, Aqueous-solutionprocessable metal oxides for high-performance organic and perovskite solar cells, *Nanoscale*, 9, 13506-13514 (2017).
- 37) J. A. Christians, R. C. Fung and P. V. Kamat, An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide., J. Am. Chem. Soc., 136 (2), 758-764 (2013).
- 38) N. Arora, et al., Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%, Science, DOI : 10.1126/science.aam5655 (2017).
- 39) A. K. Baranwal, et al., Fabrication of fully nonvacuum processed perovskite solar cells using an inorganic CuSCN hole-transporting material and carbon-back contact, *Sustainable Energy Fuels*, 2, 2778-2787 (2018).
- 40) C. Chen, Y. Cheng, Q. Dai and H. Song, Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition of TiO₂ Thin Films and Their Perovskite Solar Cell Applications, *Sci. Rep.*, **5**, 17684 (2015).
- F. Ali et al., Tuning the Amount of Oxygen Vacancies in Sputter-Deposited SnOx films for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, **11**, 3096-3103 (2018).
- 42) T.-Y. Jin, et al., High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells Enabled by Low-Temperature ALD-Assisted Surface Passivation, *Adv. Optical Mater.*, 1801153 (2018).
- 43) V. Zardetto, et al., Surface Fluorination of ALD TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces*, 5, 1701456 (2018).
- 44) Y. Kuang, et al., Low-Temperature Plasma-Assisted Atomic-Layer-Deposited SnO₂ as an Electron Transport Layer in Planar Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10(36), 30367-30378 (2018).
- 45) M. Saliba, et al., How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular(n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures, *Chem. Mater.*, **30** (13), 4193-4201 (2018).

略歴



沼田 陽平

東京大学 先端科学技術研究センター 特任講師

2007年 総合研究大学院大学 博士 後期課程修了. 2007年 理化学研究

所 協力研究員. 2009 年 物質材料研究機構 ポ スドク研究員. 2014 年 桐蔭横浜大学 宮坂研究 室 特任助教. 2017 年より現職

専門分野は機能性材料の合成,色素増感太陽電池, ペロブスカイト太陽電池など



宮坂 力 桐蔭横浜大学 特任教授 1981年 東京大学大学院工学系研究

科合成化学博士課程修了,1981年 富士写真フイルム(株)入社,足柄研

究所研究員,2001年 桐蔭横浜大学大学院工学研究科教授,2017年4月より 現職