

実験と機械学習による A サイトカチオン 混合スズペロブスカイト太陽電池の探索

Exploration of A Site Cation-Mixed Tin Perovskite Solar Cells Based on Experiments and Machine Learning

佐伯昭紀*

1. はじめに

機械学習 (ML) はそのハイスループット性能と広い適用性のため、多くの研究開発に利用されつつある¹⁻³⁾。また、ML は量子化学計算や実験スクリーニングとも高い親和性を有し、従来のアプローチを加速・発展させる上で注目を集めている。しかし、実際の系への適用では、複雑な構造-物性相関や少ない実験データ数など多くの課題を有する^{4, 5)}。人工知能、特に深層学習で大きな進歩が報告された2012年と時を同じくして、全固体の有機-無機ハイブリッド鉛 (Pb) ペロブスカイト太陽電池 (perovskite solar cell, PSC) が登場し、この10年で低コスト・軽量・多用途の次世代太陽電池として急速に研究が進展し^{6, 7)}、その光電変換効率 (PCE) は26%以上に向上している⁸⁾。しかし、有害な鉛の使用は実用化において重大な懸念であり、鉛フリーのPSC、特にスズ (Sn) 系 PSC (Sn-PSC) の研究が世界中で進められている⁹⁾。Sn-PSC のバンドギャップエネルギー (E_g) は1.2-1.4 eV 程度であり、Pb-PSC の1.5-2.3 eV よりも小さい。したがって、前者は Shockley-Queisser 理論での最適 E_g により近い半導体であり、高いポテンシャルを有する¹⁰⁾。しかし、容易に Sn^{2+} が Sn^{4+} へ酸化されてホールドープが起こることなどが原因で、その PCE は15%程度に留まっている^{11, 12)}。

上記の Sn-PSC の問題は、メチルアンモニウム (MA)¹³⁾、ホルムアミジニウム (FA)¹⁴⁾、グアニジニウム (GA)¹⁵⁾、フェニルエチルアンモニウム (PEA)¹⁶⁾ などの複数の A サイトカチオンを混合することによって部分的に改善されてきた。また、 SnF_2 やヒドラジンなどの還元剤の添加、表面パッシベーション、逆構造素子も有効であることが分かっている。我々はこれまで、3元系 A サイトカ

チオン混合 PSC (ASnI_3 , $A = (\text{GA}_x\text{FA}_{1-x})_{0.9}\text{PEA}_{0.1}$ 、比率 x は前駆体の混合比率) 中の電荷ダイナミクスと素子性能を検討し、少量の GA カチオン ($x = 0.15$) の添加がペロブスカイト粒界を効果的にパッシベーションし、電子移動度と太陽電池性能を向上させることと見出した¹⁷⁾。したがって、さらに他の A サイトカチオンを混合することが研究の方向性として考えられるが、カチオンは多種多様でその組成範囲も広いため、通常の PSC の作製と評価では探索できる範囲は限られてくる。一方、素子評価と比較して、時間分解発光¹⁸⁾ や時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity, TRMC)¹⁹⁾ などの非接触 (電極レス) 測定は、素子性能にリンクした光物理物性を迅速に評価することができる。しかし、Sn-PSC は空気中でほぼ瞬時に酸化が起こるため²⁰⁾、これら非接触測定でも綿密な封止や多量の実験で精度を確認する必要がある。

そこで著者らは、ML 線形回帰の最も単純な形である多変量解析に基づき、3元および4元 A サイト有機カチオン混合 Sn-PSC の性能を予測するモデル構築を行った²¹⁾。説明変数として大気中でも容易に薄膜作製ができる A_2SnI_6 構造の0次元擬ペロブスカイト (図 1a) の X 線回折 (XRD)、光吸収分光、TRMC の実験評価を行った。学習データとして A サイトカチオンに MA, FA, GA, PEA を混合した Sn-PSC の PCE (実測値, データ数 10 個) を用いたところ、予測 PCE との間に 0.953 もの高い相関係数 (r) を得ることができた。このモデルを用いて、133 種類の A_2SnI_6 の A サイトカチオンとその組成 ($A = \text{MA}, \text{FA}, \text{GA}, \text{ジメチルアンモニウム (DMA)}, \text{エチルアンモニウム (EA)}, \text{アセトアミジニウム (ACA)}, \text{トリメチルアンモニウム (TMA)},$

*大阪大学大学院工学研究科

イミダゾリウム(IM) カチオン；図 1b) を実験的にスクリーニングし、さらにそのうち 29 個の素子を作製したところ、 $r = 0.982$ もの高い値(テストデータ) が得られ、本コンセプトの実証に成功した。このうち、最も高い PCE = 7.22% が得られた新組成 ($\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08}$) $_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ について詳細な評価を行った。

2. 線形回帰機械学習モデルの構築

A_2SnI_6 膜は、大気中メタノール溶液 (モル比で $\text{AI}:\text{SnI}_4=1:2$) をドロップキャストし、 60°C で 10 分間熱処理することにより石英基板上に作製した。図 2a は、 MA_2SnI_6 と FA_2SnI_6 の TRMC 過渡信号 ($\varphi \Sigma \mu_{\text{max}}$; φ : 電荷キャリア生成収率, $\Sigma \mu$: ホールと電子の移動度の和) を示している。 MA_2SnI_6 は $\varphi \Sigma \mu_{\text{max}}$ が $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比較的高く、減衰速度も速い。一方、 FA_2SnI_6 は $\varphi \Sigma \mu_{\text{max}}$ が 5.3×10^{-4}

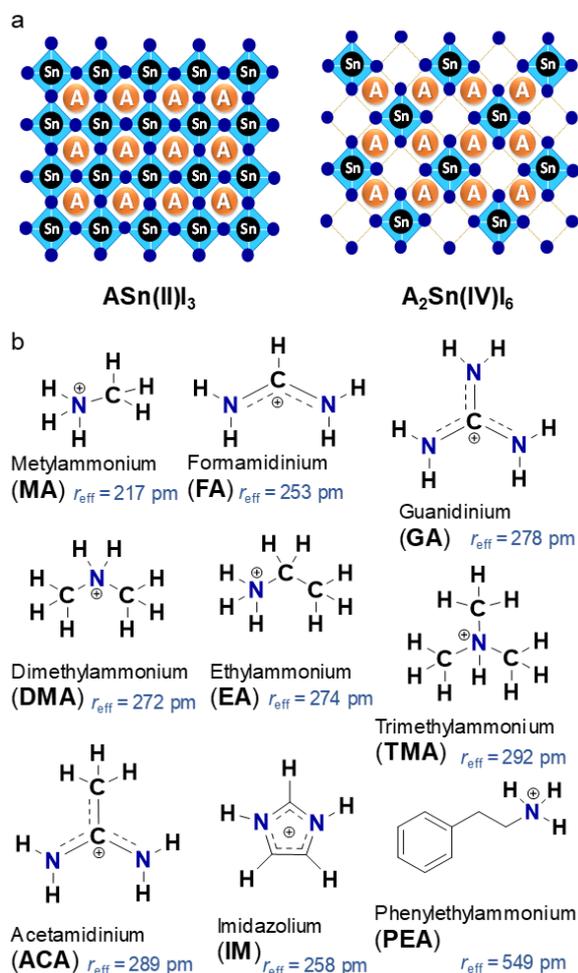


図 1 (a) 3次元 Sn ペロブスカイト構造 (左) および 0次元擬ペロブスカイト構造 (右)。 (b) 各種 A サイト有機カチオン構造。有効半径 r_{eff} も記す。文献 21 より許可を得て記載。 Copyright 2022 American Chemical Society.

$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低く、寿命も MA_2SnI_6 より長かった。指数関数 ($A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$) でフィッティングすることにより有効寿命 ($\tau = (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) (A_1 + A_2)^{-1}$) を定量した。さらに、 $\varphi \Sigma \mu_{\text{max}}$ と τ は電荷発生と電荷輸送に正の相関を示すため¹⁹⁾、それらの積 ($\varphi \Sigma \mu_{\text{max}} \times \tau$) を多変量解析の入力パラメータとして用いた。 A_2SnI_6 膜の E_g 値は光吸収端 (図 2a) から評価した。一方、 MA_2SnI_6 および FA_2SnI_6 の XRD パターンには明瞭なピークが含まれ、既報の A_2SnI_6 相に帰属できた (図 2b)²²⁾。 ($\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}$) $_2\text{SnI}_6$ および ($\text{GA}_x\text{FA}_{1-x}$) $_2\text{SnI}_6$ 膜の XRD パターンはほぼ類似していたが、後者は既報の粉末 MA_2SnI_6 の微細パターン²³⁾ と GAI 前駆体に対応する弱いピークも含まれていた。そこで、(222) 面に帰属される A_2SnI_6 の最も強い XRD ピーク ($2\theta \approx 25^\circ$) にシェラーの式を適用して結晶子サイズ (L_{222}) を求めた ($50 \sim 90 \text{ nm}$ 程度)。

TRMC, E_g , および L_{222} の実験値に加え、トレランスファクター ($\text{TF} = (r_A + r_I) ((2)^{1/2} (r_{\text{Sn}} + r_I))^{-1}$) は 3D ペロブスカイトの安定性を定量化する重要なパラメータである。ここで r_A , r_{Sn} , r_I はそれぞれ A サイトカチオン²⁴⁾, Sn^{2+} カチオン (115 pm)²⁵⁾, I アニオン (220 pm)²⁵⁾ の半径である。A サイトカチオン混合では、 r_A はモル比に比例して計算される (例えば、 $r_A = (1-x)r_{\text{A1}} + xr_{\text{A2}}$, x は A_2 カチオンのモル分率)。しかし、3元混合では場合によっては異なる比率でも TF が同じ値になることがある。そこで、A サイトカチオンのサイズ分散に依存する新し

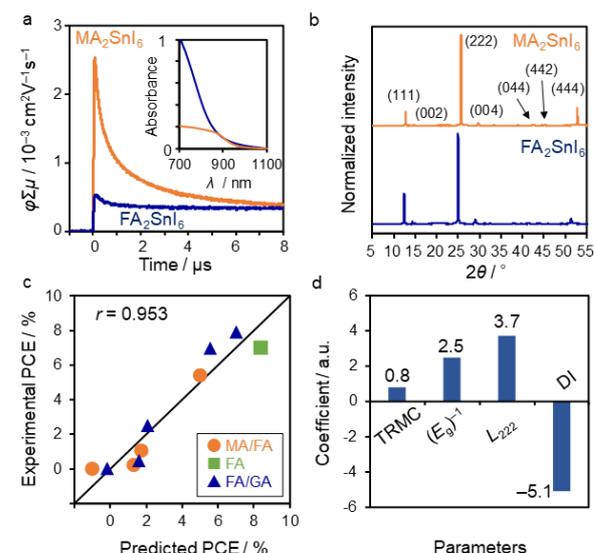


図 2 (a) A_2SnI_6 薄膜の TRMC 信号および吸収スペクトル。 (b) A_2SnI_6 薄膜の XRD プロファイル。 (c) 機械学習モデル。 (d) 各変数の係数。文献 21 より許可を得て記載。 Copyright 2022 American Chemical Society.

いパラメータとして分散指標 (dispersion index, DI) を導入した。

$$DI = \sum_k |r_i - r_{A,k}| x_{A,k}, \quad (1)$$

ここで, r_i は $TF = 1$ を与える A サイトカチオンの理想半径 (254 pm) であり, $r_{A,k}$ は k 番目の A サイトカチオン (本研究では $k = 1-3$) の半径²⁴⁾, $x_{A,k}$ はそのモル分率である。

まず, A_2SnI_6 ($A = MA/FA$ または GA/FA) の TRMC ($\varphi \Sigma \mu_{\max} \times \tau$), E_g^{-1} , および L_{222} の実験値と, $ASnI_3$ の計算値 DI に基づき, Sn-PSC の PCE を予測するモデルを構築した。なお, 素子性能の向上とばらつきを抑えるため, $ASnI_3$ には一定量の PEA ($x = 0.1$) を加えている。学習モデルは式 (2) で与えられる前述の線形・多変量解析式を用いた。

$$PCE = \sum_{n=1}^4 a_n z_n, \quad (2)$$

ここで, a_n と z_n はそれぞれ, 説明変数 n の係数と規格化したデータである。係数 a_n ($n = 1-4$ は TRMC, E_g^{-1} , L_{222} , DI に対応) は, 10 点のデータに対して最小自乗フィッティングを用いて最適化している。その結果, 本モデルは, $r = 0.953$ の非常に高い予測精度を示した (図 2c)。図 2d に示す係数は, TRMC, E_g^{-1} および L_{222} が正, DI が負であり, 各パラメータが素子性能に与える因果関係を考慮すると極めて妥当な結果である。説明変数として TF を含めた場合も検討したが, その係数はほぼゼロに収束した。一方, DI の係数の絶対値は最も大きく, 理想半径 (r_i) に近い半径を持つ A サイトカチオンの選択が重要であることが示唆された。 L_{222} は, 溶解度, イオンの拡散, 溶媒の蒸発など, スピンコー

ト過程における動的要因が複雑に影響する。その根本的なメカニズムは不明であるが, A_2SnI_6 の L_{222} は $ASnI_3$ の多結晶膜形成と関係していると考えられる。TRMC データの重要度は最も低かったが, TRMC の値を入力パラメータから除外すると r が低下するため, 予測精度を向上させる上で必要である。

3. 未知の A サイトカチオン混合の探索

次に, 3 元および 4 元 A サイトカチオン混合からなる未探索材料の $(A/A'/A'')_{0.9}PEA_{0.1}SnI_3$ を検討した。A および A' はそれぞれ代表的なカチオンである MA および FA とし, これらよりサイズの大きい DMA, ACA, IM, TMA および EA カチオンを A'' カチオンとした。図 3a は Sn-PSC の 3 成分 (MA, FA, A'') 相図を示しており, 白黒の濃淡部分は TF (1.03-0.95), 各点は式 (2) のモデルを用いて予測した PCE である (a_n は同じ値を使い, z_n は新たな組成での実験・計算値である)。この各 3 成分相図の中で $TF \approx 1$ と MA リッチな対角線に沿って 133 個を実験スクリーニングの対象として抽出した。高い予測 PCE は, FA リッチ領域に集まっており, これは FA の r_A 値 (253pm) が理想的な r_i 値 (254pm) に近いためである。スクリーニングした 133 種類の化合物のうち, PCE の予測値が最も高い化合物と最も低い化合物を含む 29 種類を選択し, 窒素置換グローブボックス内で太陽電池素子を作製した。その結果, 実際の素子評価で得られた PCE は, 対応する A_2SnI_6 の特性を用いて予測された PCE と非常に高い相関 ($r = 0.982$) を得ることに成功した (図 3b)。通常, このようなテストデータでは相関係数

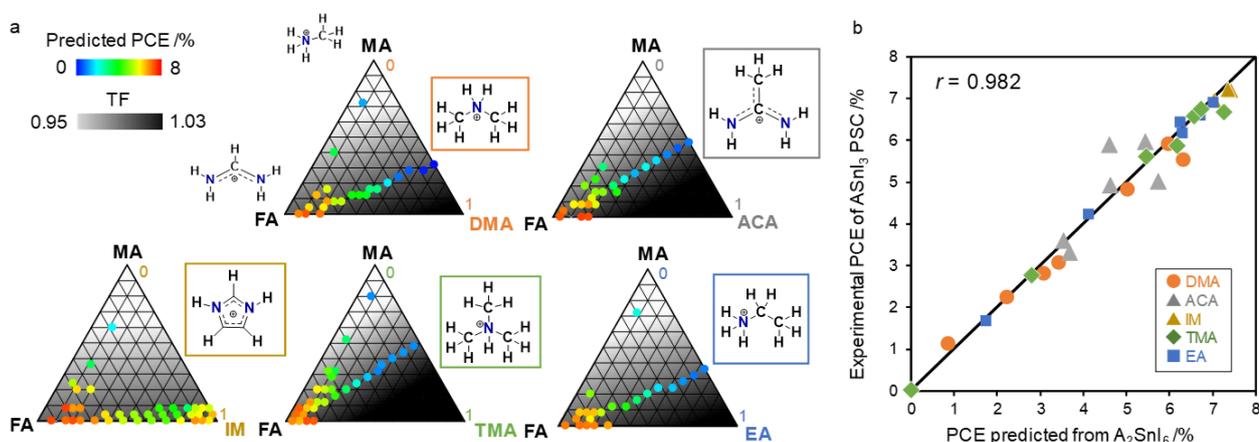


図 3 (a) $ASnI_3$ ペロブスカイトの A サイトカチオン混合 3 成分相図に, 予測 PCE および TF をプロット. (b) A_2SnI_6 に基づく機械学習予測と $ASnI_3$ 太陽電池素子の実験データの比較. 文献 21 より許可を得て記載. Copyright 2022 American Chemical Society.

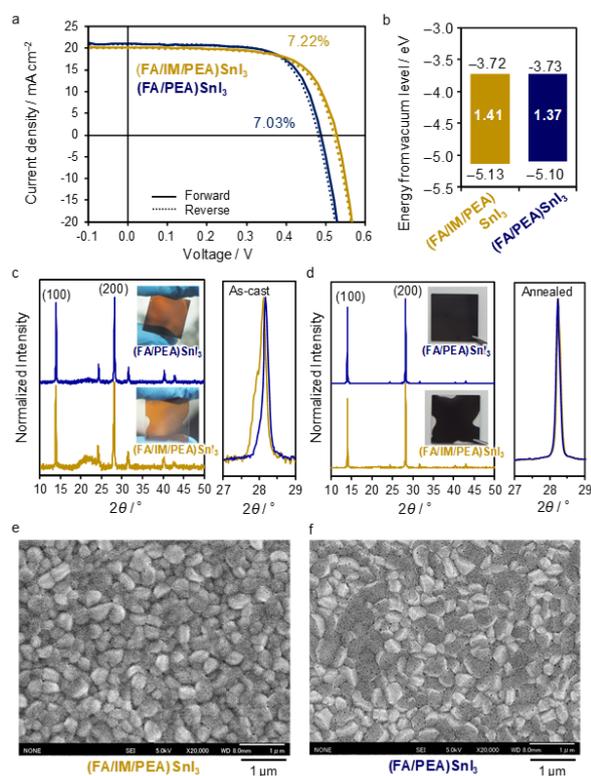


図4 (a)3元Aサイトカチオン混合Sn-PSCのJV曲線。(b)エネルギー単位図評価結果。(c)スピンコート直後のXRDパターン。(d)熱アニール後のXRDパターン。(e)(f)SEM画像。文献21より許可を得て記載。Copyright 2022 American Chemical Society.

は低くなることが多いが、今回は学習データと同等以上の精度が得られていることを強調しておく。

最も高いPCEを示したPSCの素子パラメーターと電流密度(J)-電圧(V)曲線を図4aに示す。この組成は $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ (= $\text{FA}_{0.83}\text{IM}_{0.07}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$)で、2番目に高い予測PCE(7.37%)と最高の実験PCE(7.22%)を示した。4元系 $(\text{MA}_{0.08}\text{FA}_{0.8}\text{IM}_{0.12})_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ は最も高い予測PCE(7.43%)を示し、その実験PCE(7.20%)も予測値とほぼ一致した。さらに、このPSCのヒステリシス指標は小さく、0.01~0.03の範囲であった。参照の2元系 $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ (PCE=7.03%, 開放電圧 $V_{\text{OC}}=0.488$ V, 短絡電流密度 $J_{\text{SC}}=21.00$ mA cm⁻², フィルファクターFF=0.685)と比較し、 $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ は同等の $J_{\text{SC}}=20.14$ mA cm⁻²およびFF=0.664を示し、高い $V_{\text{OC}}=0.527$ Vが得られた。その価電子帯上端は-5.13 eV, 伝導帯下端は-3.72 eV, $E_{\text{g}}=1.41$ eVで、参照の $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ と同等である(図4b)。また、 $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ の外部量子効率(external quantum efficiency, EQE)スペクトルは0.70のピーク値を示した。

4. IMカチオン混合の効果：膜形成速度

少量のIMの添加は膜形成プロセスにおいて顕著な現象を示した。ジメチルスルホキシド溶液とトルエン貧溶媒処理によるスピンコート後の $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ と $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ のXRDプロファイルは、熱アニール前にもかかわらず3次元ペロブスカイトに起因するピークが観測された(図4c)²⁶。このことは、Pb-PSCではスピンコート後に貧溶媒分子と中間相が形成されて大部分が透明相となり、その後、熱アニール中にゆっくりと3次元ペロブスカイトが形成される過程と対照的である。 $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ 膜のXRD回折ピークは $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ 膜よりも弱く、さらに結晶子サイズ L_{200} 値(40.2 nm)は $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ 膜の値(60.5 nm)よりも小さかった。IMを加えることでSn-PSCの形成過程が遅くなったことは、写真(色)からも認識できる(図4c)。しかし、100℃で10分間熱処理すると、強くシャープなXRDピークを持つ黒色の ASnI_3 ペロブスカイトが得られ、 $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.90}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ と $\text{FA}_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ の L_{200} 値はほぼ同等になった(それぞれ88.9 nmと84.6 nm)(図4d)。

薄膜の走査型電子顕微鏡像から多結晶形態は類似しているが(図4eおよびf)、 ASnI_3 膜の形成が遅いことはトラッピングサイトの数を減らすのに有利に働く。したがって、 A_2SnI_6 材料の実験データに基づく独自の多変量解析法を用いて明らかにしたように、少量のIMの添加はPbフリーSn-PSCの効率向上に有効である。本研究におけるSn-PSCのPCE値(~7%)は、既報の高い値(10~14%)よりも低かったが、フラーレン誘導体(PCBMやICBA)などの電子輸送層の使用や、エチレンジアミンを用いた表面パッシベーション、還元添加剤添加などで改善することが可能であり、さらなる効率向上が期待できる。

5. おわりに

我々は、 A_2SnI_6 擬ペロブスカイトの特性とその多変量線形回帰分析を用いて、 ASnI_3 ペロブスカイトの3元および4元Aサイトカチオン混合素子の太陽電池性能を予測する方法を提案した。不安定な ASnI_3 の代わりに A_2SnI_6 を用いることで、ペロブスカイトのTRMC, XRDパターン, 空気中での光吸収特性などの実験的なスクリーニングを迅速に行うことができた。A = MA/FAおよびGA/FA(デー

タ数 10 個) を基に構築した ML モデルは 0.953 という高い相関係数を示した。さらに, MA/FA/PEA + DMA, EA, ACA, TMA, IM のような他の 3 元および 4 元 A サイトカチオン混合物のスクリーニング (133 種類) に適応したところ, 極めて高い相関係数 0.982 (データ数 29 個) を実証した。このモデルでは, 混合 A サイトカチオンの半径分散を説明する新規指標 DI が, PSC の PCE 予測に大きな影響を与えることが分かった。実験・機械学習スクリーニングの結果, 新規組成 (FA_{0.92}IM_{0.08})_{0.90}PEA_{0.1}SnI₃ を見出し, PCE = 7.22% の高い値を示した。この系の高い PCE は, スズペロブスカイト多結晶の形成を遅らせて電荷トラップが減少したことに起因していると推測される。大気安定な A₂SnI₆ を用いるというユニークなアプローチは, ハイスループットなデータサイエンスとデータ数や速度に制限がある実験評価とのギャップを埋める良い例と言える。

参考文献

- Butler, K. T.; Davies, D. W.; Cartwright, H.; Isayev, O.; Walsh, A. Machine Learning for Molecular and Materials Science. *Nature*, 2018, 559, 547–555.
- Friederich, P.; Fediai, A.; Kaiser, S.; Konrad, M.; Jung, N.; Wenzel, W. Toward Design of Novel Materials for Organic Electronics. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1808256.
- Miyake, Y.; Saeki, A. Machine Learning-Assisted Development of Organic Solar Cell Materials: Issues, Analyses, and Outlooks. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 12391–12401.
- Jao, M.-H.; Chan, S.-H.; Wu, M.-C.; Lai, C.-S. Element Code from Pseudopotential as Efficient Descriptors for a Machine Learning Model to Explore Potential Lead-Free Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 8914–8921.
- Kranthiraja, K.; Saeki, A. Experiment-Oriented Machine Learning of Polymer: Non-Fullerene Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2011168.
- Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, J. S.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% . *Sci. Rep.* 2012, 2, 591.
- Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* 2012, 338, 643–647.
- Park, J.; Kim, J.; Yun, H.-S.; Paik, M. J.; Noh, E.; Mun, H. J.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Seok, S. I. Controlled Growth of Perovskite Layers with Volatile Alkylammonium Chlorides. *Nature* 2023, 616, 724–730.
- Cao, J. Yan, F. Recent Progress in Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 1286–1325.
- Ehrler, B.; Alarcón-Lladó, E.; Tabernig, S. W.; Veeken, T.; Garnett, E. C.; Polman, A. Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit. *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 3029–3033.
- Yu, B.-B.; Chen, Z.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Han, B.; Chen, G.; Zhang, X.; Du, Z.; He, Z. Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14% . *Adv. Mater.* 2021, 33, 2102055.
- Jiang, X.; Li, H.; Zhou, Q.; Wei, M.; Jiang, L.; Wang, Z.; Peng, Z.; Wang, F.; Zang, Z.; Xu, K.; Hou, Y.; Teale, S.; Zhou, W.; Si, R.; Gao, X.; Sargent, E. H.; Ning, Z. One-Step Synthesis of SnI₂·(DMSO)_x Adducts for High-Performance Tin Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 10970–10976.
- Zhao, Z.; Gu, F.; Li, Y.; Sun, W.; Ye, S.; Rao, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12% . *Adv. Sci.* 2017, 4, 1700204.
- Meng, X.; Wu, T.; Liu, X.; He, X.; Noda, T.; Wang, Y.; Segawa, H.; Han, L. Highly Reproducible and Efficient FASnI₃ Perovskite Solar Cells Fabricated with Volatilizable Reducing Solvent. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 2965–2971.
- Jokar, E.; Chien, C.-H.; Tsai, C.-M.; Fathi, A.; Diao, E. W. -G. Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to

- Attain Efficiency Approaching 10% . *Adv. Mater.* 2019, *31*, 1804835.
- 16) Li, G.; Su, Z.; Li, M.; Yang, F.; Aldamasy, M. H.; Pascual, J.; Yang, F.; Liu, H.; Zuo, W.; Girolamo, D. D.; Iqbal, Z.; Nasti, G.; Dallmann, A.; Gao, X.; Wang, Z.; Saliba, M.; Abate, A. Ionic Liquid Stabilizing High-Efficiency Tin Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2021, *11*, 2101539.
- 17) Nakanishi, E.; Nishikubo, R.; Wakamiya, A.; Saeki, A. How the Mixed Cations (Guanidium, Formamidinium, and Phenylethylamine) in Tin Iodide Perovskites Affect Their Charge Carrier Dynamics and Solar Cell Characteristics. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, *11*, 4043–4051.
- 18) Handa, T.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Photophysics of Lead-Free Tin Halide Perovskite Films and Solar Cells. *APL Mater.* 2019, *7*, 080903.
- 19) Saeki, A. Evaluation-Oriented Exploration of Photo Energy Conversion Systems: From Fundamental Optoelectronics and Material Screening to the Combination with Data Science. *Polym. J.* 2020, *52*, 1307–1321.
- 20) Nishikubo, R.; Ishida, N.; Katsuki, Y.; Wakamiya, A.; Saeki, A. Minute-Scale Degradation and Shift of Valence-Band Maxima of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ and $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ Perovskites upon Air Exposure. *J. Phys. Chem. C* 2017, *121*, 19650–19656.
- 21) Nakanishi, E.; Nishikubo, R.; Ishiwari, F.; Nakamura, T.; Wakamiya, A.; Saeki, A. Multivariate Analysis of Mixed Ternary and Quaternary A-Site Organic Cations in Tin Iodide Perovskite Solar Cells. *ACS Materials Lett.* 2022, *4*, 1124–1131.
- 22) Maughan, A. E.; Ganose, A. M.; Candia, A. M.; Granger, J. T.; Scanlon, D. O.; Neilson, J. R. Anharmonicity and Octahedral Tilting in Hybrid Vacancy-Ordered Double Perovskites. *Chem. Mater.* 2018, *30*, 472–483.
- 23) Funabiki, F.; Toda, Y.; Hosono, H. Optical and Electrical Properties of Perovskite Variant $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_6$. *J. Phys. Chem. C* 2018, *122*, 10749 – 10754.
- 24) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. Solid-State Principles Applied to Organic-Inorganic Perovskites: New Tricks for An Old Dog. *Chem. Sci.* 2014, *5*, 4712–4715.
- 25) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, *A32*, 751–767.
- 26) Jokar, E.; Chien, C. -H.; Tsai, C. -M.; Fathi, A.; Diao, E. W. -G. Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10% . *Adv. Mater.* 2019, *31*, 1804835.

著者略歴



佐伯昭紀 (サエキ アキノリ)

1999年3月 大阪大学工学部卒業, 2001年3月 同・大学院工学研究科修士課程卒業, 2003年3月同・博士後期課程中退. 2007年6月 博士(工学)取得(大阪大学大学院工学研究科). 2003年 大阪大学産業科学研究所・助手/助教, 2010年 大阪大学大学院工学研究科・助教, 2014年 同・准教授, 2019年より 同・教授. この間, 2002年 米国アルゴンヌ国立研究所 訪問学生, 2009–2013年および 2015–2019年 JST さきがけ研究者, 2023年 JST-CREST 研究代表者を兼任.