

周波数変調時間分解複素光電気伝導度法の開発と

ペロブスカイト太陽電池への応用



技術解説

佐伯昭紀*

Development of frequency-modulated time-resolved complex photoconductivity and application to perovskite solar cell

Key Words : Flash-photolysis frequency-modulated time-resolved microwave conductivity (FP-FM-TRMC), perovskite solar cell, complex photoconductivity, organic photovoltaics

1. はじめに

18字の漢字から始まる題名は、一見して非常に読みにくいと思う。それにも関わらず本稿を読み始めてくださった読者の方に、まずは感謝したい。順に対応する英語で区切って書くと、周波数変調 (frequency-modulated)・時間分解 (time-resolved)・複素 (complex)・光電気伝導度 (photo electric conductivity) 法となり、英語で書いても長くなってしまふ。手法を正確に限定するには「マイクロ波 (microwave)」を「時間分解」と「複素」の間に入れる必要があるが、今回は長くなりすぎるために省略した。しかし、波長がマイクロメートルからセンチメートルの電磁波に相当するマイクロ波という語句は重要で、後で詳しく述べるが、それよりも長いあるいは短い波長の電磁波では観測できる電子物性が異なってくる (図1)。乾電池のような直流電場印加では、一定電圧へ至る電圧変化の過渡状態を除き、電圧・電流密度・抵抗率 (= 伝導度の逆数) の間には“時間項を含まない”オームの法則が成り立つ。しかし、交流電場 (磁場) である電磁波を表現するには強度に加えて周波数 f ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) という時間因子が加わるため、電磁波分光に限らずレオロジーや電子回路・量子力学においても、物質に固有な周波数 (緩和時間) と f を反映した複素数成分が現れる。また、ラジオ波放送には周波数変調 (Frequency

Modulation: FM) と強度変調 (Amplitude Modulation: AM) があることは多くの方がご存知であろう (それぞれ、およそ 100 MHz と 1 MHz 近傍)。本稿で解説するマイクロ波分光法は、段階的に FM 変調を行った定常マイクロ波をプローブとし、そこに短パルスレーザーで試料を励起することで過渡的な伝導度変化 (光過渡伝導度) を誘起し、その後のマイクロ波経時変化を追跡する「時間分解」評価法である。以降、この手法を周波数変調時間分解マイクロ波伝導度法 (frequency-modulated time-resolved microwave conductivity: FM-TRMC) と省略する。

上記で個別語句については説明したが、「周波数変調」を除いた「時間分解複素光電気伝導度法」が指す評価法はマイクロ波に限ったものではない。むしろ、GHz 領域のマイクロ波よりも高周波に位置するテラヘルツ波 (THz、図1) では一般的な測定法である。近年の高安定・高強度フェムト・ピコ秒レーザーとテラヘルツ生成・検出素子の発展により、テラヘルツ分光やイメージングの研究や産業利用が進んでいる。マイクロ波～テラヘルツ波の電磁波は 100 ~ 1 ps 程度の周期に対応し、電荷キャリアはこの交流外部電場よりも遅い速度で局所的に振動することで電磁波のエネルギー (強度) を減少させる。強度の減少は複素伝導度の実部に対応し、電荷キャリア移動度と濃度の積に比例する。一方でキャリア



* Akinori SAEKI

1977年1月生
大阪大学大学院工学研究科博士後期課程
中退 (2003年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 応
用化学専攻 准教授 博士 (工学)
有機エレクトロニクス
TEL : 06-6879-4587
FAX : 06-6879-4588
E-mail : saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

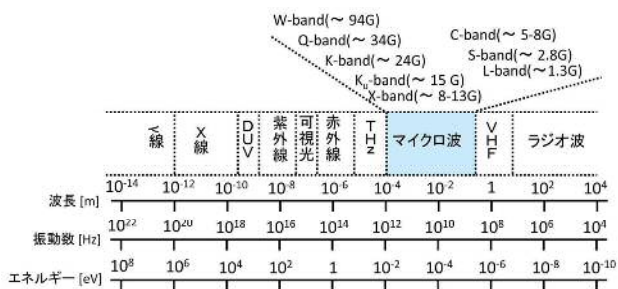


図1 電磁波の種類・波長・エネルギー

の速度（移動度）が高くなると電磁波の位相成分を変化させるようになるため、複素伝導度の実部が減少し、虚部成分が増減する。虚部の増減は電荷キャリアの後方散乱の程度に応じて正負の符号と共に大きく異なり、テラヘルツ領域での周波数分散（可視光～赤外分光におけるスペクトルに対応）は後述のDrudeモデルやDrude-Smith²⁾モデルで解析されることが多い。

一方、筆者らは近年、新規FM-TRMC装置とDrude-Smith-Zenerモデルによるトラップ深さ・密度解析手法を開発した¹⁾。このモデルは、浅いトラップに落ちた電荷キャリアがマイクロ波領域で複素伝導度の周波数分散を変化させることに基づいている。この手法で評価可能な100 meV程度の浅いトラップ準位は、室温付近（熱エネルギー：26 meV）で駆動させる半導体材料、特に有機半導体の電荷キャリア移動度を支配する重要な因子であり、THz分光では観測できないエネルギー準位である。THz分光とGHz分光での周波数以外での測定系のもう一つの違いは、前者は試料への単一通過であるのに対し、後者は空洞共振器中での複数通過による感度向上が行える点である。これに付随して、(Time-Domain) THz分光では、数THz幅のPumpとProbe THzパルス波の時間差を掃引することで数THz幅の領域の実虚部周波数分散を一度に評価できるのに対し、GHz分光では周波数を固定し、共振器の負荷(Q値)の変化と共振周波数のシフトからそれぞれ実虚部を分離する。したがって、異なる共振周波数を持つマイクロ波回路と同じ数の不連続な周波数でマイクロ波を変調し、さらに実虚部分離のために各共振周波数付近で周波数を微小に掃引しているため、二種類の周波数変調を行っているとも理解できる。

本稿では、新規開発したFM-TRMC法の原理と酸化チタンナノ粒子(TiO₂-NP)のトラップ深さ・密度の評価について解説する。酸化チタンは汚れが付きにくい壁面塗料や光電気分解の触媒として用いられているだけでなく、色素増感太陽電池や有機無機ペロブスカイト太陽電池中で電荷解離界面・電子輸送層あるいは足場材として重要な物質である。2012年末に登場したTiO₂-NP・有機無機ペロブスカイト膜・ホール輸送薄膜から成るハイブリッド型ペロブスカイト太陽電池(図2)は、近年、安価で

高効率な光電変換素子として研究が盛んになっており^{3,4)}、2015年には最高変換効率はアモルファスシリコンをしのぎ、化合物半導体に迫る20%まで上昇した(1 cm²セル)^{5,6)}。後半では、FP-TRMC法を高効率ペロブスカイト太陽電池材料に適応したときの最近の成果について詳しく紹介する。

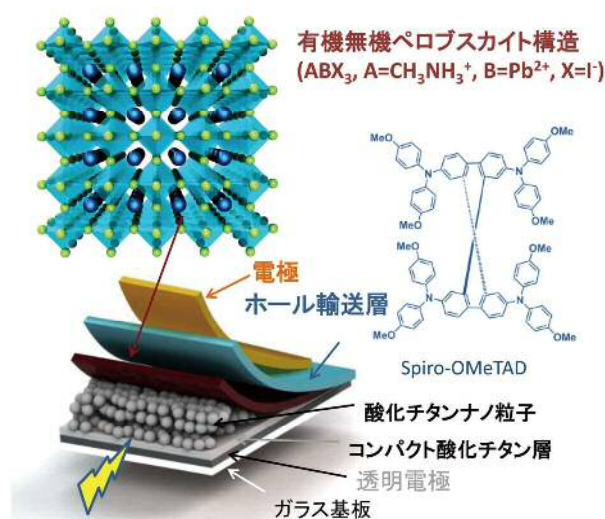


図2 有機無機ペロブスカイト太陽電池構造

2. FM-TRMC法の開発と酸化チタンナノ粒子のトラップ準位

TiO₂-NPは色素増感太陽電池や有機無機ペロブスカイト太陽電池中で、電荷解離界面・電子輸送層あるいは足場材として利用されている。しかし、ナノ粒子表面に存在する高濃度のトラップサイトは、酸化チタン本来の電子輸送能を劣化させる原因となることが知られており、例えばゾルゲル法で作製した酸化チタンを有機薄膜太陽電池の陰極バッファ層として使った場合、UV照射とともにデバイスの電流・電圧特性が改善する現象(UV-soaking)が観測される。前述のTHz分光とGHz分光は、同じく交流法であるインピーダンス分光と異なり、電極レスで外部電場を印加できるため、対極電極で挟んだ積層構造を作成する必要はなく、高いスループットと電極/バッファ/有機界面の排除が可能である。筆者らはこの高速スクリーニング性と不純物・劣化耐性に着目し、Xe-flashランプからの白色光を用いたデバイスレス有機太陽電池評価装置を開発した^{7,8)}。さらに、有機半導体の本来の電子物性を評価できることから、新規高分子^{9,14)}・低分子太陽電池材料¹⁵⁾

16) の設計・開発でのフィードバック法として展開している。

本題の $\text{TiO}_2\text{-NP}$ の複素光電気伝導度については、過去に THz 分光を用いて詳しく調べられており、0.2 ~ 1.5 THz の範囲で Drude-Smith モデルに従う実虚部伝導度分散が報告されている¹⁷⁾。一方、9 GHz 付近のマイクロ波を用いた TRMC 法では、励起レーザー強度の増加に伴うトラップフィリングと高励起密度でのパルス内非線形失活過程の競合で、過渡電気伝導度の極大が観測される¹⁸⁾。したがって、GHz 分光ではキャリアトラップと関連した情報が得られると期待されるが、広い周波数範囲で変調した伝導度評価はこれまで行われていなかった。そこで前述のように 9 ~ 34 GHz の範囲で周波数を離散的に変調可能な TRMC 装置を開発した (図 3a)¹⁾。

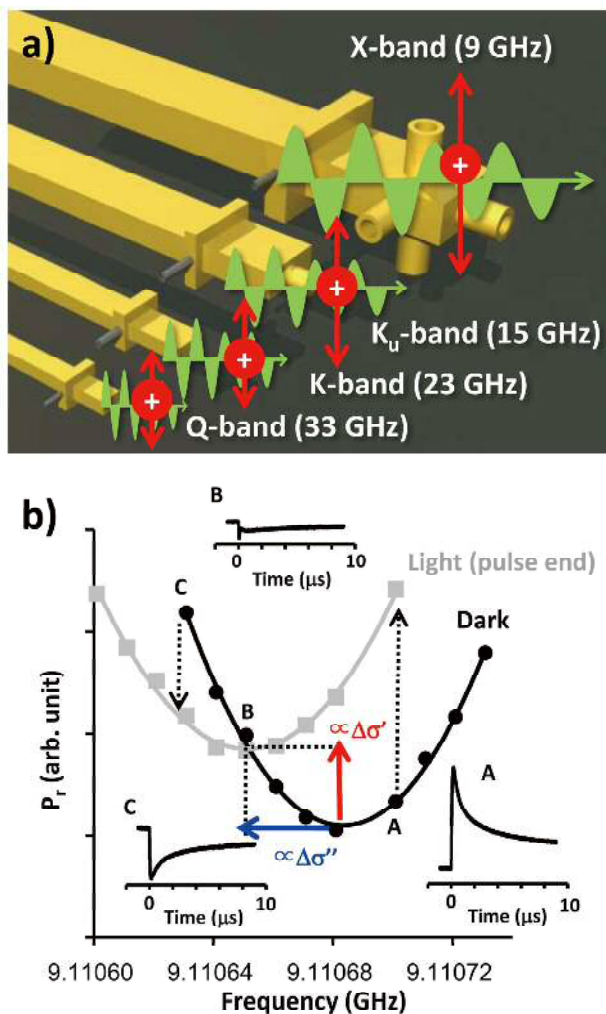


図 3 a) FM-TRMC 空洞共振器と各周波数での電荷キャリアとの相互作用。
b) 伝導度実虚分離スキーム。
文献 1 より許可を得て転記 (2014 アメリカ化学会)。

それぞれの周波数で微小周波数変調 (例えば ± 60 kHz) し、空洞共振器の Q 値の変化と周波数シフトを分離することで、光過渡伝導度の実虚部の分離・評価が可能になる (図 3b)。

FM-TRMC を用いて $\text{TiO}_2\text{-NP}$ を評価したところ、他の有機材料と比べて 3 倍以上大きい伝導度の虚部成分 (共振周波数のシフトに相当) が観測され、しかも時間とともに虚部成分が減少する減衰が得られた (図 4a、4b)。後方散乱とトラップを考慮した Drude-Smith-Zener モデルを用いて実虚部比の周波数分散を解析したところ (図 4c、4d)、電荷キャリアトラップの深さ (70 ~ 110 meV) と密度 (全キャリア中 98% 程度、 $10^{18}/\text{cm}^3$) を得ることに成功した。伝導度のアレニウスプロットの傾きから得られる活性化エネルギーもほぼ同等のエネルギーが得られており、周波数・実虚部・時間・温度から多面的に電荷分離・輸送過程メカニズムを調べる手法を確立した。Drude-Smith-Zener モデルはマイクロ波領域の周波数分散を説明できるだけでなく、そのまま THz 領域にも適応可能である。100 meV 程度の浅いトラップによって GHz 領域では散乱されていた電荷キャリアは THz 領域では散乱されなくなり、THz 領域の実験結果に合致する Drude-Smith モデルの周波数分散へと収束する (図 5a、5b)。言い換

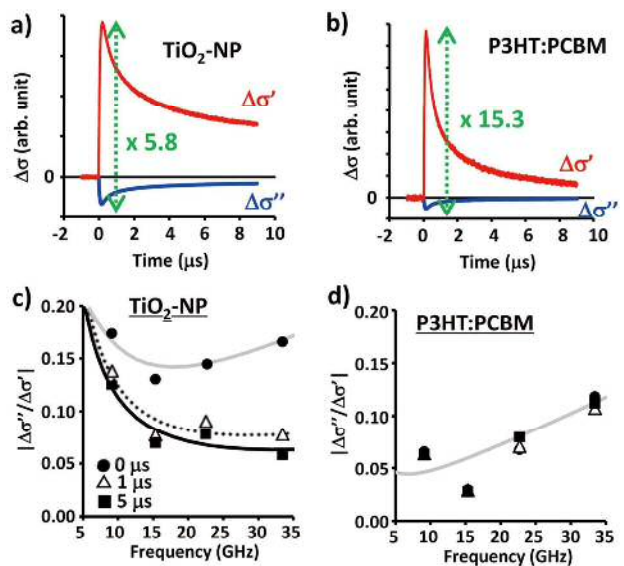


図 4 FM-TRMC (9 GHz) で評価した a) $\text{TiO}_2\text{-NP}$ 、b) P3HT:PCBM の複素光電気伝導度の過渡応答。赤: 実部 ($\Delta\sigma'$) 青: 虚部 ($\Delta\sigma''$)。c) d) 複素光伝導度の実虚部比強度 ($|\Delta\sigma''/\Delta\sigma'|$) の周波数分散。実線は Drude-Smith-Zener モデルによる解析。文献 1 より許可を得て転記 (2014 アメリカ化学会)。

えると、浅いトラップによる散乱の緩和時間がちょうどマイクロ波領域に存在するということである (図5c)。数 eV 程度のトラップ深さと密度分布評価には、熱刺激電流測定 (Thermally Stimulated Current: TSC) が一般的で有効な手段であるが、実際のキャリア輸送にクリティカルに効く浅いトラップ準位の評価は困難であり、FM-TRMCはこの点で優れている。一方、深いトラップに落ちた電荷キャリアはマイクロ波伝導度の実部・虚部共に小さくなるため、評価はできない。逆に言えば、時間と共に深いトラップへ落ちていく様子も検出可能である。

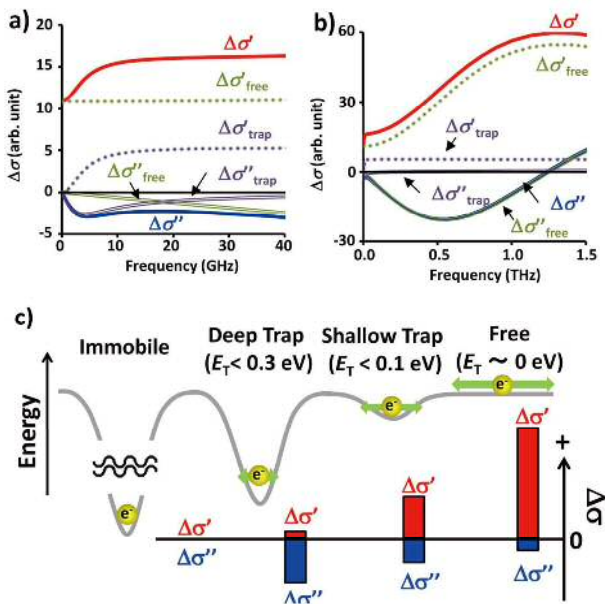


図5 a) b) Drude-Smith-Zener モデルによる $\text{TiO}_2\text{-NP}$ の光過渡伝導度周波数分散。文献1より許可を得て転記 (2014 アメリカ化学会)。
c) Drude-Smith-Zener モデルに基づくマイクロ波領域における電荷キャリアトラップ深さと複素伝導度。

3. ペロブスカイト膜中の電荷キャリア移動度

この太陽電池は図2に示すように色素増感太陽電池の優れた光電変換能を有しながら有機薄膜太陽電池のように全固体型であり、色素増感太陽電池の時にボトルネックであった開放電圧のロスが非常に小さい特徴を持つ。さらにペロブスカイト膜はホールと電子の両者を輸送する両極性を示し、マイクロメートルにもわたる電荷キャリア拡散長が報告されている。しかし、有機無機ハイブリッド・ペロブスカイトの光電気物性は未だ不明な点が多く、高効率化と併せて活発な議論がなされている。

本研究では最も典型的なメチルアンモニウムカチオン (MA)、鉛 (Pb)、ヨウ素 (I) から成るペロブスカイト膜 (MAPbI_3) を用い、石英基板上に 2-Step 法で作成した試料 (1 種類)、メソポーラス (mp-) TiO_2 ないし Al_2O_3 上に 1-Step ないし 2-Step 法で作成した試料 (4 種類) を準備した¹⁹⁾。図6は、9.1 ~ 23 GHz マイクロ波で得られた過渡電気伝導度 $\Delta\sigma$ (S/cm) をレーザー強度等で規格化して移動度の単位系 (cm^2/Vs) に変換した $\phi\Sigma\mu$ の最大値 ($\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$) を、レーザー光子密度の対数でプロットしたものである。なお、 ϕ は吸収光子1個当たりの電荷キャリア生成量子収率、 $\Sigma\mu$ は正負電荷キャリア移動度の和 ($=\mu_+ + \mu_-$) と定義する。ただし、この場合の ϕ (<1) は 40 ns 程度の時間分解能での値であるため、ナノ秒レーザー強度や波長に依存する変数である。典型的な有機薄膜太陽電池材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) の 1:1 混合膜²⁰⁾ および mp- TiO_2 膜単体と比べると、ペロブスカイトは 2 ~ 5 桁高い $\phi\Sigma\mu$ 値を示し、優れた光電気特性を持っていることが分かる。2-Step 法で作成した MAPbI_3 単膜と $\text{MAPbI}_3/\text{mp-TiO}_2$ 膜では、レーザー強度 I_0 ($/\text{cm}^2$) の減少と共に時間分解能内での非線形失活過程 (バルク電荷再結合等) の減少により ϕ は増加し、 $10^{10}/\text{cm}^2$ オーダーで $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する極めて高い $\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$ が観測された (9 GHz)。P3HT:PCBM では $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるため²⁰⁾、ペロブスカイトは 2 桁近く高い電荷キャリア移動度を有し、非常に優れた電気特性を持っている。 $\text{MAPbI}_3/\text{mp-Al}_2\text{O}_3$ 膜でも $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、この交流電場・局所電荷キャリア移動度は THz 分光で得られたペロブスカイト膜の電荷キャリア移動度 ($7.5 \sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と同程度となった^{21,22)}。23 GHz では時間分解能の向上により ϕ の上限がさらに 1 に近づき、より正確な $\Sigma\mu$ の評価が可能である。興味深いことに 23 GHz では、下地の種類・有無にかかわらず、 $65 \sim 75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い値が得られた (図6)。この値は、ドーパされた MAPbI_3 結晶のホール (Hall) 効果測定で得られたホール移動度 ($66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)²³⁾ と同程度であり、2015 年時点での他の Hall 移動度報告値 (115 、 $165 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^{24,25)} の半分程度となっている。

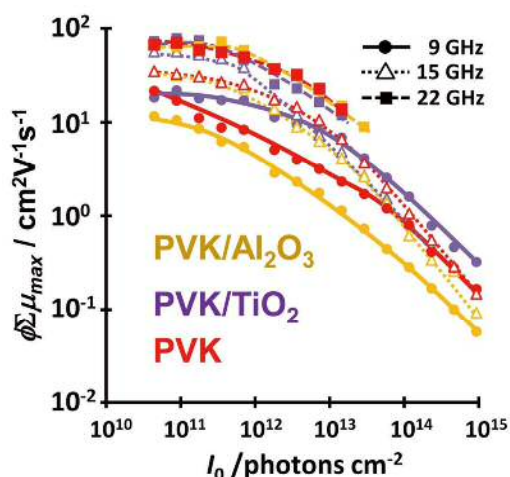


図6 ペロブスカイト膜の $\phi \Sigma \mu$ のレーザー強度依存性 (励起 355 nm)。文献 19 より許可を得て転記 (2014 アメリカ化学会)。

4. 結晶サイズと電荷キャリア移動度の相関

原子間力顕微鏡 (AFM) で評価した結晶サイズと 9 GHz 電荷キャリア移動度の両者をプロットしたのが図7である。1-Step 法と 2-Step 法、さらに下地膜の有 (mp-TiO₂, mp-Al₂O₃) 無によって結晶サイズが 400 nm 程度から 70 nm 程度まで大きく異なり、

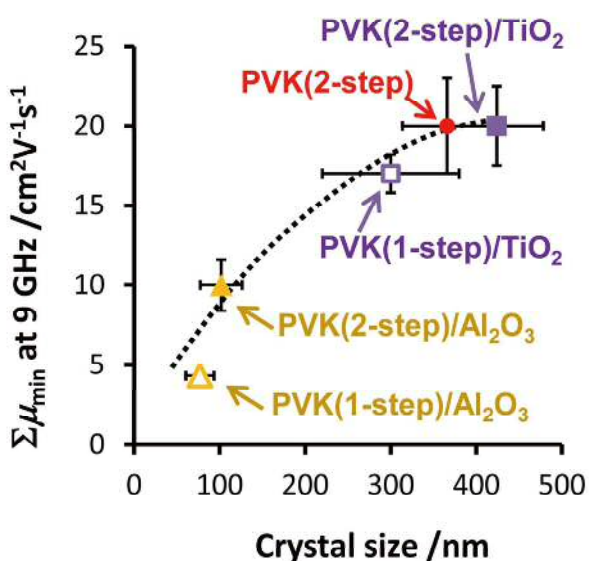
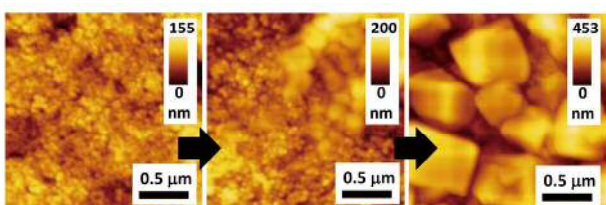


図7 ペロブスカイト膜の AFM 形状像および 9 GHz での $\Sigma \mu$ と結晶サイズのプロット。文献 19 より許可を得て転記 (2014 アメリカ化学会)。

電荷キャリア移動度と正の相関が観測された。また、結晶サイズは 2-Step 法での PbI₂ の濃度によっても変化することが報告されている²⁶⁾。今回評価した 5 種類の MAPbI₃ 膜では、下地に mp-TiO₂ を有する 2-Step 法で作成したペロブスカイト膜が最も大きい結晶サイズと電荷キャリア移動度 (主にホール) を示した。同じく 2-Step 法で作製し、下地に mp-Al₂O₃ を有するペロブスカイト膜は小さい結晶サイズと低い電荷キャリア移動度を示し、今回我々が評価したデバイスでも低い変換効率を示している。このようにペロブスカイト太陽電池では塗布プロセスのわずかな違いによって結晶サイズや性能が大きく変化し、複雑にデバイス性能に関与しているため、有機薄膜太陽電池以上にプロセス開発が重要な割合を占める。理想的には、ペロブスカイト結晶のサイズができるだけ大きく、かつリーク・ショートを防ぐように密に詰まった構造が良いと考えられる。実際に、そのような膜が蒸着法や溶媒処理法によって作成され、それぞれ高い変換効率 (15.4%、16.2%) が得られている^{27,28)}。

5. 電荷再結合ダイナミクス

MAPbI₃ 膜は極めて高い TRMC 信号を与えるため、10¹⁰ ~ 10¹¹/cm² 台の低いレーザー強度 (I_0) で $\phi \Sigma \mu_{\max}$ を評価することができる。したがって、低強度領域では ϕ が 1 に近づいているため、 $\phi \Sigma \mu_{\max}$ は最小電荷キャリア移動度 ($\Sigma \mu$) と見なすことができる ($\phi \approx 1$)。厳密にはまだ時間分解能内の電荷再結合を含んでいるので、より正確な ϕ (および $\Sigma \mu$) の見積には時間分解能が高い 20 GHz 程度の高周波マイクロ波評価が必要である (後述)。いずれにせよ、 $\Sigma \mu$ が I_0 によって変化しないという前提のもとに、各レーザー強度での ϕ を計算することができ、1次および2次の反応速度解析²⁹⁾から電荷再結合速度が得られる。

MAPbI₃ 膜の 2 次再結合速度 k_2 を I_0 に対してプロットすると、 I_0 増加と共に k_2 が減少する結果となった。疑似太陽光照射下 (100 mW/cm²) での定常濃度 (10¹⁷/cm³) と同程度の電荷キャリア密度を与える I_0 において、MAPbI₃ 単膜の k_2 は 8 × 10⁻¹² cm³/s となった。この値は、マクロな電荷キャリア移動度を用いて均一系で計算されるランジュバン再結合速度 k_{LG} : 3.0 × 10⁻⁷ cm³/s と比べると 4 ~ 5 桁低い値

である。この値はTHz分光の結果とも一致しており²¹⁾、ペロブスカイト膜は高分子・フラーレン太陽電池のような2種類のp/n混合相を有していないにもかかわらず、電荷再結合が極めて効率的に抑制されている。P3HT:PCBMをTRMCで同様に評価すると、 $k_2 = 1 \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$ 、 $k_{LG} = 1.7 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ となり、電荷再結合は約2～3桁程度抑制されている。

6. 周波数変調と電荷輸送メカニズム

各マイクロ波周波数で複素光電気伝導度の実部と虚部を分離し、虚部/実部の周波数分散を前述のDrude-Smith-Zenerモデルを用いて解析した。なおこの解析では、電荷キャリアの有効質量として計算値 ($m_h^* = 0.29 m_e$ 、 $m_e^* = 0.23 m_e$)³⁰⁾を用いている。解析の結果、MAPbI₃単膜とMAPbI₃/mp-TiO₂膜で、電荷キャリアトラップの深さが10 meV、密度は全キャリア中3%程度となった。一方、MAPbI₃/mp-Al₂O₃でも同程度のトラップ深さであったが、密度は8%程度とやや多くなった。MAPbI₃単膜では励起強度増加と共にトラップ密度が10%まで増加したが、MAPbI₃/mp-TiO₂膜ではそのような強度依存性は見られなかった。浅いトラップに捕捉された電子の割合の励起強度依存性は、TiO₂-NPでTRMC減衰挙動の実虚部比変化とともに顕著に見られる現象である。したがって、下地層の有無や種

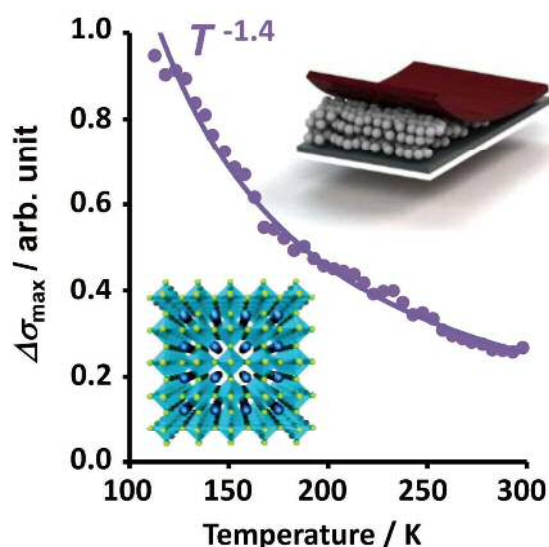


図8 ペロブスカイト膜のTRMC過渡伝導強度最大値($\Delta\sigma_{\max}$)の温度依存性。実線は $T^{-1.4}$ によるフィッティング。文献19より許可を得て転記(2014アメリカ化学会)。

類はペロブスカイト結晶サイズを変化させるだけでなく、電荷キャリア移動度・再結合・トラップといった電気機能にも影響を与えることを示している。

さらに、MAPbI₃/mp-TiO₂膜のTRMC強度の温度依存性を評価すると、温度 T の低下に伴い伝導度が増加する結果となった(図8)。P3HT:PCBMなどの有機半導体では通常、温度低下に伴い伝導度が減少し、 $1/T$ に対してプロットすると熱活性型(アレニウス型)の負の直線が得られる。しかし、MAPbI₃ではフォノン散乱に起因するバンド伝導($T^{-3/2}$)と同程度の温度依存性($T^{-1.4}$)を示し、高い電荷キャリア移動度や低いトラップ深さと併せるとMAPbI₃は有機というよりも無機材料に近い電荷輸送性能と機構を有していると言える。

7. おわりに

FM-TRMCによって移動度評価に加え、周波数・実虚部・時間・温度から多面的に電荷分離・輸送過程メカニズムを調べる手法を確立した。この手法を用いて酸化チタンナノ粒子および有機無機ペロブスカイト(MAPbI₃)膜の電荷キャリア移動度・電荷再結合・トラップ・電荷輸送メカニズム評価について紹介した。ペロブスカイトはホールと電子の両者を輸送し、プロセス(下地膜、1-Step/2-Step)によって結晶サイズや移動度の値・移動度の比率・再結合速度が大きく変化する。その電荷キャリア移動度は有機薄膜太陽電池材料と比べて2桁近く高く(65～75 cm²/Vs)、多くの無機半導体で見られるバンド伝導を示した。また、浅いトラップの深さや密度も有機薄膜太陽電池のそれらと比べても非常に小さく、優れた電気特性を有している。更なる変換効率向上のためには、結晶サイズが大きく密に詰まった膜を作製できるプロセス開発や、新規ホール・電子輸送材料、さらにはデバイス構造の進化が鍵と考えられる。

謝辞

本研究はJST さきがけ「太陽光と光電変換機能(2009～2013)」、科学研究費補助金:基盤研究(B)(2013～)、村田学術振興財団研究助成(2014)の援助により行われた。また、共同研究者の大阪大学大学院 安谷佳浩君、大賀光君、関修平教授(現・京都大学大学院)、九州工業大学大学院 尾込裕平

助教、早瀬修二教授に深く感謝する。

参考文献

- 1) A. Saeki, Y. Yasutani, H. Oga, S. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22561 (2014).
- 2) N. V. Smith, *Phys. Rev. B*, **64**, 155106 (2001).
- 3) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
- 4) H. — S. Kim, C —. R. Lee, J. — H. Im, K. — B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, J. S. Moon, *Sci. Rep.*, **2**, 591 (2012).
- 5) W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science*, **348**, 1234 (2015).
- 6) NREL efficiency chart
<http://www.nrel.gov/ncpv/>
- 7) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19035 (2012).
- 8) 佐伯昭紀, *高分子論文集*, **70**, (2013) 370.
- 9) M. Tsuji, A. Saeki, Y. Koizumi, N. Matsuyama, C. Vijayakumar, S. Seki, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 28 (2014).
- 10) A. Saeki, M. Tsuji, S. Yoshikawa, A. Gopal, S. Seki, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6075 (2014).
- 11) M. Ide, Y. Koizumi, A. Saeki, Y. Izumiya, H. Ohkita, S. Ito, S. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26859 (2013).
- 12) A. Gopal, A. Saeki, M. Ide, S. Seki, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 2613 (2014).
- 13) E. Al-Naamani, M. Ide, A. Gopal, A. Saeki, I. Osaka, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **28**, 605 (2015).
- 14) 佐伯昭紀, *生産と技術* **66**, 92 (2014).
- 15) H. Li, T. Earmme, G. Ren, A. Saeki, S. Yoshikawa, N. M. Murari, S. Subramanian, M. J. Crane, S. Seki, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14589 (2014).
- 16) S. Shimizu, T. Iino, A. Saeki, S. Seki, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.*, **21**, 2893 (2015).
- 17) G. M. Turner, M. C. Beard, C. A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11716 (2002).
- 18) J. E. Kroeze, T. J. Savenije, J. M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7608 (2004).
- 19) H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13818 (2014).
- 20) A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 661 (2011).
- 21) C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, *Adv. Mater.*, **26**, 1584 (2014).
- 22) C. S. Ponseca, Jr., T. J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J. — P. Wolf, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5189 (2014).
- 23) C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **52**, 9019 (2013).
- 24) D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *Science*, **347**, 519 (2015).
- 25) Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, *Science*, **347**, 967 (2015).
- 26) N. Li, H. Dong, H. Dong, J. Li, W. Li, G. Niu, X. Guo, Z. Wu, L. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 14973 (2014).
- 27) M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature*, **501**, 395 (2013).
- 28) N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nature Mater.*, **13**, 897 (2014).
- 29) A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, S. Seki, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2549 (2011).
- 30) G. Giorgi, J. — I. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4213 (2013).