

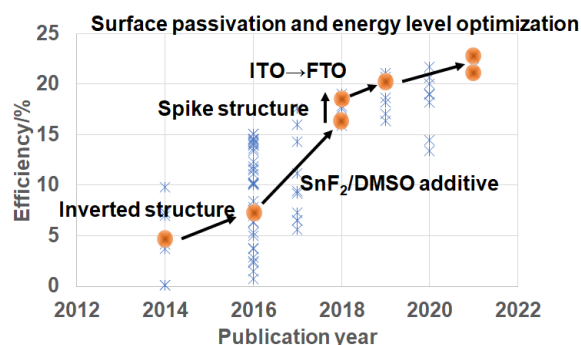
# Accounts of Materials & Surface Research

## Efficiency enhancement of Sn perovskite solar cells -defect and surface passivation-

Shuzi Hayase

Info-Powered Energy System Research Center, The University of Electro-Communications  
1-5-1, Chofugaoka, Chofushi, 182-0196, Japan  
hayase@uec.ac.jp

The certified efficiency of printable Pb perovskite solar cells is 25.5 % which is close to 26.7% of the single crystal Si solar cell, though the perovskite layer is prepared by printing processes at around 100 °C. The band gap of the Pb perovskite is 1.55-1.6 eV and 30% efficiency is expected from Shockley-Queisser limit. Sn and SnPb perovskite have the best band gaps from 1.2-1.4 eV and 33% efficiency is expected. However, the efficiency of Sn and SnPb perovskite solar cells were not as high as those of the Pb perovskite solar cell, because of the defects created in the Sn and SnPb perovskite layer. The efficiency of Pb perovskite solar cells is compared with those of Sn and SnPb perovskite solar cells and the difference is discussed from the view point of defect structures, defect formation energy and defect energy levels. The efficiency transition of Sn and SnPb perovskite solar cells is summarized and these efficiency enhancement in our group is discussed from the view point of the decrease in Sn<sup>4+</sup> concentration, Sn<sup>2+</sup> vacancy concentration, under-coordinated Sn<sup>2+</sup> passivation, the band bending for accelerating electron collection, the decrease in the lattice disordering, and the optimization of the band energy levels. 13.6 % efficiency of the Sn perovskite solar cells and 23.3% efficiency of SnPb perovskite solar cells are reported as the results in our group. The top efficiency of Sn perovskite solar cell is now 14.6 % and that of SnPb perovskite solar cells is 23.3 %.



Efficiency transition of SnPb perovskite solar cells

**Keyword:** Solar cells, Sn, SnPb, Pb, Efficiency, Perovskite, Defects

Shuzi Hayase graduated from Osaka University in 1978 and received Ph.D from Osaka University in 1983. He joined R&D Center in Toshiba from 1978 to 2000. He joined polysilane research in Robert West group of Wisconsin University from 1988 to 1990. He was a professor of Kyushu Institute of Technology from 2001 to 2019. From 2009 to 2017, he was a Supervisor of PRESTO project (Japan Science and Technology Agency (JST), "Photoenergy conversion systems and materials for the next generation solar cells" project). From 2016 to 2018, he was an Executive Director, Vice-President of Kyushu Institute of Technology. Since 2019, he is a professor of The University of Electro-Communications His research interest is printable solar cells and thermoelectric devices.



# 錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上 —欠陥と表面パッシベーション—

早瀬修二

国立大学法人・電気通信大学・i-パワーエネルギーシステム研究センター

## 1. はじめに

太陽光発電は再生可能エネルギーとして最も期待されている発電方式の一つであり、低炭素社会実現のかなめとされている。現在はシリコン、化合物半導体などの無機半導体が太陽電池の光電変換部に使われている。これらの無機半導体の製造には高温が必要である。プラスチックフィルム上に低温・塗布工程で太陽電池が形成できれば(プリンタブル太陽電池)軽量・フレキシブルな新太陽電池が提供できる。従来の無機半導体太陽電池と相補的に太陽電池の市場を拡大でき、低炭素社会実現に大きく貢献できる。従来のプリンタブル太陽電池の効率は無機半導体系の太陽電池に比較し、効率で見劣りしていた。しかし溶剤に溶けるハロゲン化ペロブスカイトを光電変換層に用いると低温・塗布工程で太陽電池が作製できるにも関わらず、無機半導体に匹敵する効率が達成できることが実証され大きな注目を集めている。本報告ではペロブスカイト太陽電池の中でも次世代として注目を集めつつある錫系ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の問題点とポテンシャルを従来の鉛系ペロブスカイト太陽電池と比較しながら議論する。

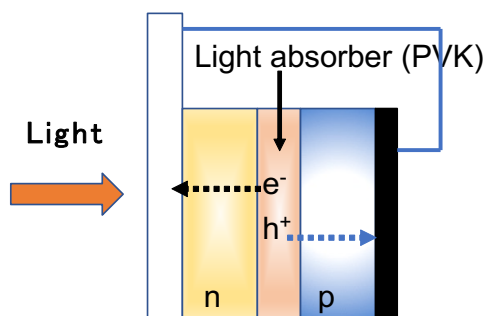


Figure 1. Perovskite solar cell normal structure. PVK: perovskite

## 2. ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池<sup>1)</sup>

ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の構成を Figure 1 に示す。電子を収集する n 型半導体、光を吸収するハロゲン化ペロブスカイト層(PVK)、ホールを収集する p 型半導体層が順次積層さ

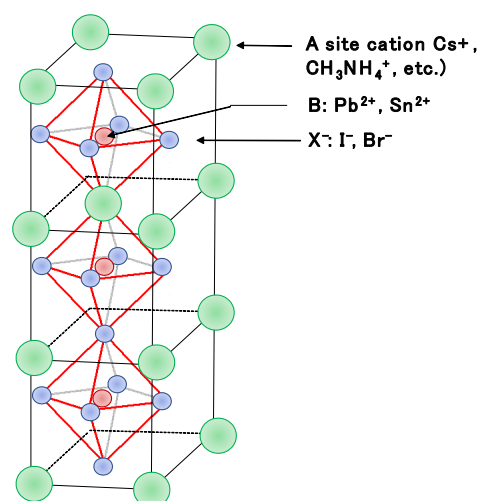


Figure 2. Halogenated perovskite structure

General equation:  $ABX_3$

れている。光が侵入する方向から n/PVK/p で積層されている順構造(normal structure)と p/PVK/n で構成される逆構造(inverted structure)がある。n型半導体として  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ 、フラーレン、p 型半導体として PEDOT-PSS (ポリチオフェン誘導体)、トリアリールアミン誘導体 (Spiro-OMeTAD)などが良く用いられる。現状では順構造のほうが逆構造よりも効率は高い。ハロゲン化ペロブスカイトは一般式  $ABX_3$  で記述される。その構造を Figure 2 に示す。八面体の頂点に X イオン(I, Br) とその中心に B サイトイオン( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ )が位置する。この八面体どうしが頂点のヨウ素イオンを共有して三次元的に連なり、八面体が形成する隙間を A サイトイオンが埋めている。最も簡単な構造である  $MAPbI_3$  (MA:

Methyl ammonium cation)はMAIとPbI<sub>2</sub>をDMF(dimethylformamide)とDMSO(dimethyl sulfoxide)の混合溶媒に溶解し、基板の上に塗布、乾燥することにより得られる。膜厚は500 nm-1000 nmである。ハロゲン化ペロブスカイトは塗布、乾燥中に結晶化するため通常の塗布プロセスでは大きさが異なる結晶粒がランダムに生成し、表面の平坦性が悪いという太陽電池にはふさわしくない薄膜が生成する。そこでプリカーサー溶液を塗布した後、乾燥する前に貧溶媒(ジクロロベンゼンなど)を滴下(アンチソルベント方法)、またはエアナイフを用いた気流を塗膜に吹き付けることにより、ハロゲン化ペロブスカイトの溶解度を急激に低下させる。その過冷却状態から多くの微結晶の種を生成させ、結晶成長

率25.6%に肉薄している。Figure 3には単セルで効率限界であるShockley-Queisser limit(33%)を点線で示す<sup>3)</sup>。各太陽電池で効率30%を目指した太陽電池研究開発が行われている。

### 3. 鉛イオンを含むペロブスカイト太陽電池と錫イオンを含むペロブスカイト太陽電池

Figure 3に示す高効率ペロブスカイト太陽電池はABX<sub>3</sub>構造のBがPb<sup>2+</sup>イオンであり、順構造を採用している。Pb<sup>2+</sup>イオンをBサイトとするペロブスカイト(Pb ペロブスカイト)のバンドギャップは1.55-1.6 eVであり、Shockley-Queisser limitによると予想できる最高効率は30%程度である<sup>3)</sup>。1.2-1.4 eVのバンドギャップを持った光吸収層を有する太陽電池を作製すると理想的な33%程度の最高理論効率が期待できる。しかしPbペロブスカイトでは上記の狭バンドギャップ化は不可能である。一方、BサイトにSn<sup>2+</sup>イオンを含むペロブスカイトはバンドギャップが1.3 eV程度であり、さらにSn<sup>2+</sup>イオンとPb<sup>2+</sup>イオンが混合された(アロイ化)ペロブスカイトを用いると1.2 eV程度の狭バンドギャップが実現できる。Shockley-Queisser limitの観点からSnペロブスカイトはPbペロブスカイトを超える太陽電池に発展する期待がある。現状では徐々に効率が向上しているものの、Snペロブスカイトの文献最高効率は14.6%、SnPb混合アロイ化ペロブスカイト太陽電池の文献最高効率は23.3%であり、Pbペロブスカイトの効率25.5%には達していない。本報告

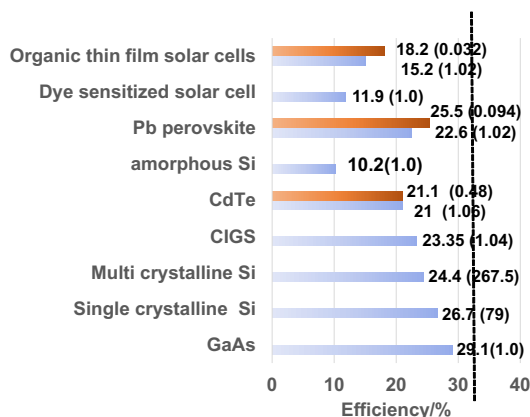


Figure 3. Certified efficiency for various solar cells. XXX(YYY):efficiency/%(cell area/cm<sup>2</sup>)

Dotted line: Shockley-Queisser limit 33%

させるプロセスが良く用いられる。DMSOは溶剤の一種であるがPbI<sub>2</sub>と二次元層間化合物(結晶中間体)を形成し規則正しい三次元ペロブスカイト結晶を作るため必須である。Figure 3にペロブスカイト太陽電池と他の太陽電池の公認効率を示す<sup>2)</sup>。有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池が塗布工程で作製できるプリンタブル太陽電池に分類される。ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の効率は1cm<sup>2</sup>の面積セルで22.6%、0.094cm<sup>2</sup>の面積セルで25.5%であり、100℃程度の低温プロセスで作製されるにもかかわらず、多結晶シリコン太陽電池の効率24.4%、単結晶シリコン太陽電池の効

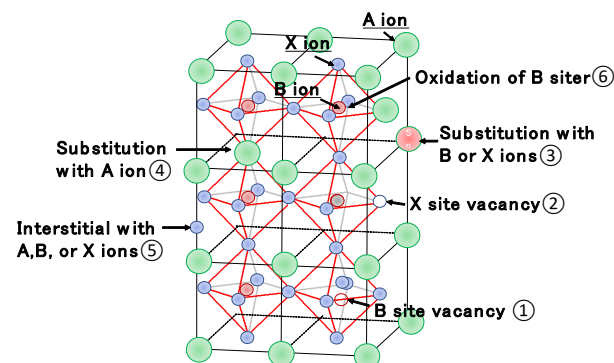
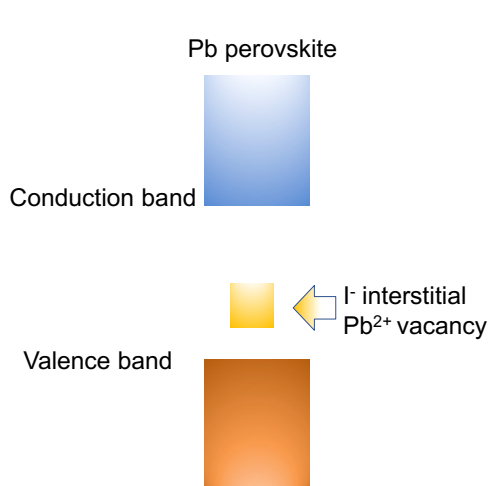


Figure 4. Defects in perovskite (ABX<sub>3</sub>)

ではSnペロブスカイト太陽電池の効率向上を表面・粒界の構造欠陥と電荷トラップエネルギー準位の観点から議論する。

欠陥のない理想的な構造で計算したSnペロ

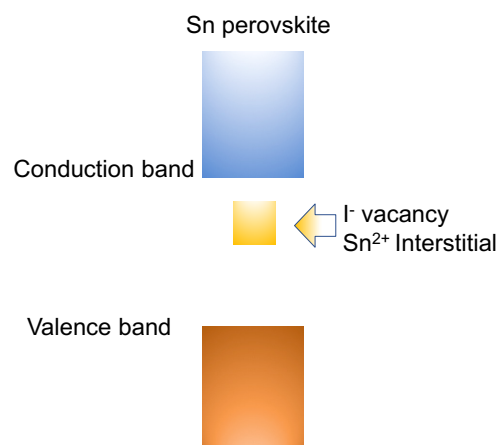
ブスカイトのバンド構造は Pb ペロブスカイトと類似した直接遷移型半導体であり高い効率が期待できる<sup>4,5)</sup>。しかし結晶欠陥のエネルギー準が異なっている。Figure 4 に格子欠陥の例を示す。ABX<sub>3</sub>構造の中であるべきところにイオンが存在せず欠損している欠陥(①、②)、本来あるべき場所に異なったイオンが置換している欠陥(③、④)、格子間にイオンが挿入している欠陥(⑤)などが考えられる。また Sn ペロブスカイトの場合には、Sn<sup>2+</sup>が Sn<sup>4+</sup>に酸化された欠陥が重大な太陽電池の性能低下をもたらす。それぞれの欠陥の欠陥エネルギー準位が計算されている<sup>6,7)</sup>。その代表的な欠陥を Sn ペロブスカイトと Pb ペロブスカイトで比較する。欠陥がエネルギー的に伝



**Figure 5.** Trap energy level created in Pb perovskite

導帯準位、価電子帯準位に近いところにある場合には、トラップされた電荷(電子、ホール)は熱振動エネルギーで脱出できるため、重大な電荷再結合点にはならないが(Shallow trap)、エネルギー的に深い準位に存在する欠陥は重大な電荷再結合点となり、太陽電池性能を低下させる。Angelis らによると、Figure 4 の Pb ペロブスカイトの種々の欠陥エネルギーレベルを計算し、Figure 5 に示すようにバンド間の深いところに形成される deep trap は I イオンが格子間に位置する欠陥、および Pb<sup>2+</sup>の欠損によって引き起こされると報告している<sup>6,7)</sup>。後者の Pb<sup>2+</sup>の欠損はエネルギー的に生成しにくく、ほとんど存在しないと考えられる。一方、前者は重大な電荷トラップ

となると考えられ、Pb ペロブスカイト太陽電池は I イオンに関する欠陥をどのように修復するかが問題となる。しかし、I イオン欠陥は酸素と反応し、浅いトラップ準位に変化するという計算結果がある<sup>8,9)</sup>。確かに Pb ペロブスカイト太陽電池は窒素中で作製するよりも乾燥空気中で作製した場合に効率が高くなるという経験があり、また実験結果としても報告されている。従って、Pb ペロブスカイトには深いエネルギー準位となるトラップは少なく、それゆえ defect tolerance がある太陽電池と呼ばれる。欠陥がないとして計算されたエキシトン結合エネルギーはシリコン結晶並みに小さく、光エネルギーが吸収されたときにエネルギーロスなくホールと電子が生成する。また、

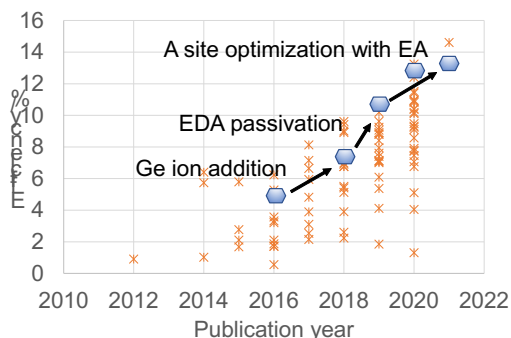


**Figure 6.** Trap energy level created in Sn perovskite

電子、ホールの有効質量は単結晶シリコンと同程度に小さく、電荷移動しやすい本質的な特徴がある<sup>4,5)</sup>。これらの理由で 100°C 程度の低い温度で作製され多種類の不純物を含んでいると考えられるにもかかわらず、高い効率を実現することができる。

一方、Sn ペロブスカイトは Figure 6 に示すように I イオン欠損、格子間に存在する Sn<sup>2+</sup>イオンに関連する欠陥が deep trap になると報告されている<sup>6,7)</sup>。加えて、Figure 4 に示すように Sn<sup>2+</sup>は酸素、溶剤により酸化されやすく Sn<sup>4+</sup>が生成する。このためキャリア濃度が高くなりダイオード特性が悪化し太陽電池性能を大きく低下させること報告されている<sup>6,7)</sup>。特に三次元ペロブスカイト構造が途切れる粒界にこれらの欠陥ができや



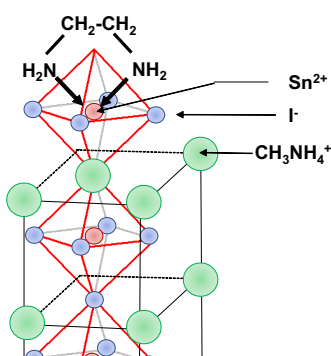


**Figure 7.** Efficiency progress on Sn perovskite (Pb free)

X: Report from other groups, Hexagon: Report from our group, EDA: Ethylenediamine, EA: ethyl ammonium cation

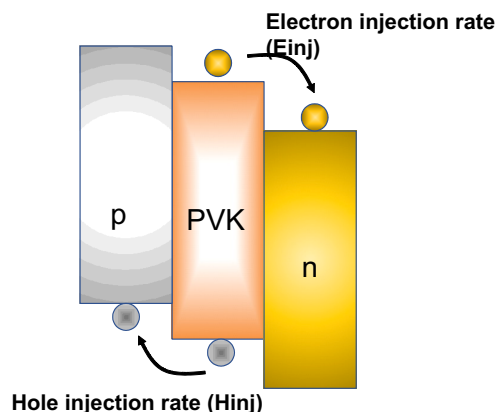
すい。Sn ペロブスカイト太陽電池の効率を向上させるには、これらの deep trap となる欠損を作らないようなプロセス、 $ABX_3$  組成、および界面パッシベーションが必要となる。

### 3. 錫イオンを含むハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の効率向上—我々のアプローチ—



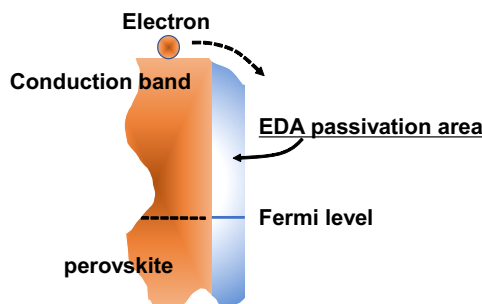
**Figure 8.** EDA passivation on under-coordinated  $Sn^{2+}$  ion. EDA:  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$

$Pb^{2+}$ イオンを全く含まない Sn ペロブスカイト太陽電池の効率向上履歴を Figure 7 に示す。2016 年に5%程度であった Sn ペロブスカイト太陽電池の効率は  $Ge^{2+}$ イオンを添加することにより  $Sn^{4+}$ イオン不純物の量を低下させ (Figure 4 ⑥)、キャリア濃度を下げることに成功した<sup>10-12)</sup>。また、 $Ge^{2+}$ イオンが一部  $Sn^{2+}$ イオンサイトに置換することにより (Figure 4 ①)、 $Sn^{2+}$ の欠損生成エネルギーが大きくなる計算結果があり、 $Sn^{2+}$ の欠損密度が低下している可能性もある。その結果



**Figure 9.** Electron and hole collection balance

7%程度まで効率を上げることが可能になった。Figure 6 の計算結果では  $\Gamma$  の欠損が deep trap 準位を形成している。 $\Gamma$  が欠損しているサイトには  $Sn^{2+}$ が露出しており (Figure 8)、この欠損を補



**Figure 10.** Band bending of Sn perovskite layer after ethylenediamine (EDA) surface passivation

完するために  $Sn^{2+}$ に配位するキレート性ドナーである Ethylenediamine(EDA)で界面をパッシベーションしたところ、効率は11%程度に向上した<sup>13)</sup>。EDA パッシベーション前のキャリアダイナミクスを検討したところ、Figure 9 に示す Sn ペロブスカイトから p 型半導体へのホール移動速度 ( $Hinj$ ) と Sn ペロブスカイトから n 型半導体への電子移動速度 ( $Einj$ ) の比 ( $Hinj/Einj$ ) が 8.3 倍とホールに比べ電子の収集速度が遅いことが分かった。電子がペロブスカイト層に残ることになり、電子とホールの電荷収集バランスが非常に悪い状態であった。EDA で Sn ペロブスカイト界面をパッシベーションした後は  $Hinj/Einj$  は 0.4 倍になり、電子の収集が大きく改善されホール

と電子の電荷収集バランスが改善されていることが分かった。EDA で界面、粒界をパッシベーションすることにより界面の Fermi レベルが浅くなることになっており、Figure 10 に示すように伝導帯がベンディングし電子が収集されやすく

Sn ペロブスカイトおよび Pb ペロブスカイトのバンドギャップはそれぞれ 1.3 eV, 1.55 eV 程度であるが、Sn<sup>2+</sup>イオン、Pb<sup>2+</sup>イオンの両者を含むアロイ化ペロブスカイトは 1.2 eV 程度の狭バンドギャップを有しており<sup>15)</sup>、単層ペロブスカイト太陽

Table 1. Reports on Sn perovskite solar cells with efficiency over 11%

| Year | Efficiency | Composition                                       | Title  | Authors                 | Paper  |
|------|------------|---|--|-------------------------|--|
| 2020 | 13.24      | (FAEA)EDASnI <sub>3</sub>                         | Lead-free Tin-halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency  | Kohei Nishimura, et al. | Nano Energy, 2020, 74, 104858. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.104858.                         |
| 2020 | 10.9       | FASnI <sub>3</sub> -4AMP                          | High Performance Lead-Free Solar Cells Based on Tin-Halide Perovskite Thin Films Functionalized by a Divalent Organic Cation | Min Chen, et al.        | ACS Energy Lett. 2020, 5, 7, 2223–2230. https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00888. |
| 2020 | 10.96      | FASnI <sub>3</sub> :TBAI                          | Efficient and Stable Tin Perovskite Solar Cells Enabled by Graded Heterostructure of Light-Absorbing Layer                   | Tianhao Wu, et al.      | RRL Solar, 2020, 4, 2000240. https://doi.org/10.1002/solr.202000240.                     |
| 2020 | 11.4       | FASnI <sub>3</sub> :phenylhydrazine hydrochloride | Self-Repairing Tin-Based Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency Over 11%                                      | Chengbo Wang, et al.    | Advanced Materials, 2020, 32, 1907623. https://doi.org/10.1002/adma.201907623            |
| 2020 | 11.5       | FAMASnI <sub>3</sub>                              | Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution                  | Tomoya Nakamura, et al. | Nature Communications 2020, 11, 3008. https://doi.org/10.1038/s41467-020-16726-3.        |
| 2020 | 12.4       | PEAFASnI <sub>3</sub>                             | Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design                      | Xianyuan Jiang, et al.  | Nature Communications, 2020, 11, 1245. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15078-2.       |
| 2021 | 13.4       | FASnI <sub>3</sub>                                | Perovskite Solar Cell under Coordinated Control of Phenylhydrazine and Halogen Ions  | Chengbo Wang, et al.    | Matter, 2021, 4, 709-721. DOIhttps://doi.org/10.1039/D1SE00160D.                         |
| 2021 | 14.6       | FA(EDA)SnI <sub>3</sub> (Br)                      | One-Step Synthesis of SnI <sub>2</sub> · (DMSO) <sub>x</sub> Adducts for High-Performance Tin Perovskite Solar Cells         | Xianyuan Jiang, et al.  | JACS, 2021, 143, 10970–10976. https://doi.org/10.1021                                    |

なっているためと推定できた。Figure 7 の ethylammonium ion を A サイトに導入することにより格子のひずみを減少させ、現在我々の研究室で 13.6% の効率が達成されている<sup>14)</sup>。Table 1 に最近の 11% 以上の効率を報告している論文をまとめて示す。多くは Sn<sup>4+</sup>不純物低減策を提案している。現在論文上での最高効率は Jiang らによって報告されている 14.6% である。Sn<sup>4+</sup>不純物濃度を減らすペロブスカイトプリカーサー溶液作製方法、パッシベーション方法、および電圧ロス小さくする n 型フラーレンを用いることにより高効率化を実現している (Table 1 の参照文献参照)。

4. 錫イオン、鉛イオンを含むハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の効率向上

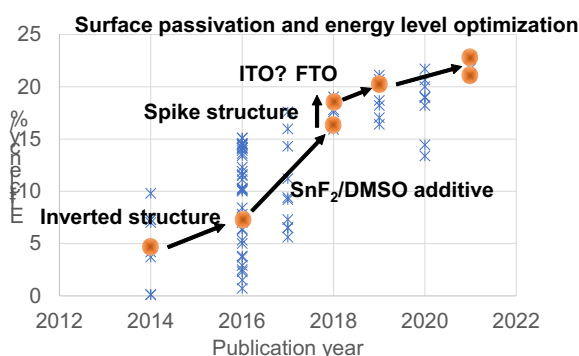
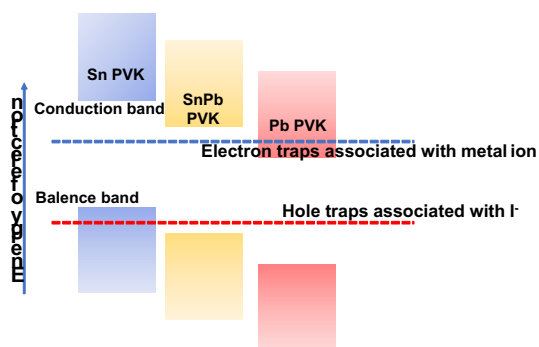


Figure 11. Efficiency progress on SnPb alloyed perovskite solar cells. X: Results from other groups, Circle: Our results.

電池だけでなく、広バンドギャップペロブスカイト太陽電池/狭バンドギャップペロブスカイト太陽電池が積層されたペロブスカイトタンデム型太陽電池のボトム層としても期待されている<sup>16-17)</sup>。

研究初期の効率は5%程度と Pb ペロブスカイト太陽電池の効率に比較し大きく劣っていたが、



**Figure 12.** Trap levels of MAPbI<sub>3</sub>, MASnI<sub>3</sub>, and MASnPbI<sub>3</sub>

(MA: methylammonium ion)

前節で述べた Sn ペロブスカイトの効率向上策を SnPb ペロブスカイトに応用したところ、Figure 11 に示すように効率が順調に向上してきた。紙面の関係で詳細は省略するが、従来の順構造に代えて逆構造を採用したところ、効率が7%程度に向上した<sup>18)</sup>。また、添加物である SnF<sub>2</sub> の高純度化<sup>19)</sup>、スパイクバンド構造の導入により効率は18%程度に向上した<sup>20)</sup>。Sn ペロブスカイトと同様に EDA による界面パッシベーションは効率向上に有効であり<sup>21)</sup>、現在23.3%の効率が得られている。Angelis らは Sn, SnPb, Pb ペロブスカイトの伝導帯準位、伝導帯準位エネルギーが変化し、Sn ペロブスカイトは Sn イオンの欠陥に関連する deep trap、Pb ペロブスカイトはヨウ素イオンの欠陥に関する deep trap が効率低下の原因になるが、SnPb ペロブスカイトはバンド準位が両者の中間に位置し、上記の両トラップが shallow trap (浅いトラップ) になるため、高効率化に適しているという計算結果を報告している<sup>7,8)</sup>。Figure 7 の効率推移のグラフで EA (Ethyl ammonium cation) による A サイト最適化時には、格子構造のひずみが少なくなるとともに、伝導帯準位が MAPbI<sub>3</sub> と同程度に深くなり、これが効率向上に寄与しているという説明が可能である<sup>14)</sup>。

#### 4. 終わりに

Shockley-Queisser limit による効率とバンドギャップの関係から Pb ペロブスカイトよりも狭いバンドギャップを持ち高い効率が期待できる Sn ペ

ロブスカイト、SnPb ペロブスカイト太陽電池の現状の問題点と高効率化を結晶欠陥とその欠陥エネルギー準位の観点から議論してきた。逆構造はすべてのプロセスが低温プロセスで作製できるという利点がある。逆構造を有する Pb ペロブスカイト太陽電池の最高効率は23.4%程度であり<sup>22)</sup>、SnPb ペロブスカイト太陽電池は Pb ペロブスカイト太陽電池に追いつくことができた。SnPb ペロブスカイト太陽電池のほうが効率の伸びしろがあり、さらなる高効率化が期待できる。単層ペロブスカイト太陽電池としても期待できるが、さらに高効率を目指すタンデム型太陽電池のボトムセルとしても期待できる。一方 Pb<sup>2+</sup>イオンを含まないペロブスカイト太陽電池の効率はまだ15%に手が届いていないが、年代ごとに効率は確実に向上しており、高効率単層ペロブスカイト太陽電池、Pb フリーのタンデム太陽電池のトップ層としての応用が期待できる。

#### 参考文献

- 1) J. C.-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, *Science*, **2017**, 358, 739-744. <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>.
- 2) M. Green, E. Dunlop, J. H.-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Prog Photovolt Res Appl.*, **2021**, 1-11. Efficiency Table 58. <https://doi.org/10.1002/pip.3444>.
- 3) S. Rühle, *Solar Energy*, **2016**, 130, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- 4) P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis, **2014**, *Scientific Reports*, 4, article No. 4467. <https://doi.org/10.1038/srep04467>.
- 5) J. Feng, B. Xiao, **2014**, *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 19655-19660. <https://doi.org/10.1021/jp506498k>.
- 6) D. Meggiolaro, D. Ricciarelli, A. A. Alasmari, F. A. S. Alasmari, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, 11, 3546-3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00725>.
- 7) D. Ricciarelli, D. Meggiolaro, F. Ambrosio, F. Angelis, *ACS Energy Lett.*, **2020**, 5, 2787-

2795.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c01174>.
- 8) D. Meggiolaro, S. G. Motti, E. Mosconi, A. J. Barker, J. Ball, C. A. R. Perini, F. Deschler, A. Petrozza and F. De Angelis, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, 702-713.  
<https://doi.org/10.1039/C8EE00124C>.
  - 9) D. Meggiolaro, E. Mosconi, F. De Angelis, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 2794–2798.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00955>.
  - 10) N. Ito, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Ogomi, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 1682-1688.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00275>.
  - 11) C. Ng, K. Hamada, G. Kapil, M. Kamarudin, Z. Wang, S. Iikubo, Q. Shen, K. Yoshino, T. Minemoto, S. Hayase, *J. Mater. Chem. A.*, **2020**, *8*, 2962-2968.  
<https://doi.org/10.1039/C9TA11989B>.
  - 12) C. H. Ng, K. Nishimura N. Ito, K. Hamada, D. Hirotani, F. Yang, Z. Wang, S. Iikubo, Q. Shen, K. Yoshino, T. Minemoto, S. Hayase, *Nano Energy*, **2019**, *58*, 130-137.  
<https://10.1016/j.nanoen.2019.01.026>.
  - 13) M. Akmal, D. Hirotani, Z. Wang, K. Hamada, K. Nishimura, Q. Shen, T. Toyoda, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*, 5277-5283.  
<https://10.1021/acs.jpcclett.9b02024>.
  - 14) K. Nishimura, D. Hirotani, M. Kamarudin, Q. Shen, T. Toyoda, T. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 31105-31110. Hoops://  
[10.1021/acsami.9b09564](https://doi.org/10.1021/acsami.9b09564).
  - 15) Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 1004-1011.  
[Hppts://10.1021/jz5002117](https://doi.org/10.1021/jz5002117).
  - 16) R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. Sargent, H. Tan, *Nature Energy*, **2019**, *4*, 864-873.  
<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0466-3>.
  - 17) J. Tong, Z. Song, D. Kim, X. Chen, C. Chen, A. Palmstrom, P. Ndione, M. Reese, S. Dunfield, O. Reid, J. Liu, F. Zhang, S. Harvey, Z. Li, S. Christensen, G. Teeter, D. Zhao, M. Al-Jassim, M. Hest, M. Beard, S. Shaheen, J. Berry, Y. Yan, K. Zhu, *Science*, **2019**, *364*, 475-479. DOI: 10.1126/science.aav7911.
  - 18) S. Nakayashiki, H. Daisuke, Y. Ogomi, S. Hayase, *J. Photonics for Energy*, **2015**, *5*, 057410.  
<https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057410>.
  - 19) T. Ripolles, D. Yamasuso, Y. Zhang, M. A. Kamarudin, C. Ding, D. Hirotani, Q. Shen, S. Hayase, *J. Phys. Chem. C.*, **2018**, *122*, 27284–27291.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09609>.
  - 20) G. Kapil, T. S. Ripolles, K. Hamada, Y. Ogomi, T. Bessho, T. Kinoshita, J. Chantana, K. Yoshino, Q. Shen, T. Toyoda, T. Minemoto, T. N. Murakami, H. Segawa, S. Hayase, *Nano Lett.*, **2018**, *18*, 3600-3607.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00701>.
  - 21) G. Kapil, T. Bessho, C. Ng, K. Hamada, M. Pandey, M. Kamarudin, D. Hirotani, T. Kinoshita, T. Minemoto, Q. Shen, T. Toyoda, T. Murakami, H. Segawa, S. Hayase, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 1991-1998.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b01237>.
  - 22) F. Li, X. Deng, F. Qi, Z. Li, D. Liu, D. Shen, M. Qin, S. Wu, F. Lin, S.-H. Jang, J. Zhang, X. Lu, D. Lei, C.-S. Lee, Z. Zhu, and A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20134–20142. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09845>.