



ペロブスカイト太陽電池の特徴と高効率化の材料設計



桐蔭横浜大学 特任教授
宮坂 力

1. 最高効率でシリコン太陽電池と並ぶペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池と同様に、化学の工程で作る太陽電池であり、塗布法を使って安価に作れることが特長である。また、高温を用いずにプラスチックの基板に成膜できることから、フレキシブルなフィルム型の太陽電池を作るのに適している。ペロブスカイト太陽電池の研究は、2006年に筆者らが色素増感太陽電池の研究の延長で、酸化チタン電極の可視光増感剤としてハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶を使ったのが始まりである^{1,2,3)}。当初はペロブスカイトに接する正孔輸送層に酸化還元電解液を用いていたが、これを固体の正孔輸送材料に換えたことで、太陽光のエネルギー変換効率が大きく向上し⁴⁾、現在、効率は結晶シリコン太陽電池の最高効率(26.1%)と肩を並べる26.0%に達している⁵⁾。さらなる高効率化に向けて、二接合タンデムセルの製作も活発化しており、結晶シリコンとの接合では34%近い効率が得られている⁵⁾。

ペロブスカイトは優秀な半導体であり、その薄膜(厚さ約1 μm)は化学の晶析工程すなわち溶液晶析法によって作る。この薄膜はペロブスカイトの微結晶がつながった多結晶膜であり、化学技術によって結晶粒子が緻密に連結した平坦で均一な厚みの膜を作ることが重要であり、これがエネルギー変換効率と実用耐久性を大きく高める。この成膜の制御は化学の多くのレシピとノウハウがかかわるため、化学工程はペロブスカイト太陽電池の製作技術の心臓部に当たる。

太陽電池として、効率とコストの点で産業をリードする結晶シリコン太陽電池では、単結晶をカットしたシリコンのウエハ(厚さ100 μm以上)を用いるのに対して、ペロブスカイト太陽電池は化合物半導体の

GaAsやCdTeなどの薄膜(厚さ数 μm)を用いる太陽電池に構造が近く、軽量でフレキシブルな薄膜素子として製作することができる。この軽量フレキシブル性は多くの用途につながり、とくにモバイル機器を含めたIoT産業には欠かせない。ペロブスカイトはこの要求にも優れた特長を発揮し、屋内照明のもとでも高い出力電圧(>1.1 V)と34%までの変換効率を可能にする^{6,7)}。国内と海外ではすでに多くの企業が商品開発の事業化を開始している。その一方、学術研究においては今後の開発に向けた様々な課題が示されている。ペロブスカイトはハロゲンを含むイオン結晶であるのが特徴であり、このハロゲンイオンが固体内で拡散することが半導体の組成や物性に及ぼす影響が問題となる。これが光電変換特性に与える影響を抑制するために、結晶格子の組成の改良が提案され、またドーパント等の添加物質によってペロブスカイトと電荷輸送材料の界面の欠陥を不活性化し、電荷の再結合がもたらす不効率を低減する技術開発が活発化している^{1,2)}。

2. イオン結晶半導体であるハロゲン化ペロブスカイトの優れた光物性

2.1 イオン結晶としての特徴⁸⁾

ペロブスカイト(Perovskite)は結晶の形の名称であり、ロシアの鉱物学者ペロブスキー(Perovskii, 1792-1856)の名前に由来する。ロシアのウラル山脈で1839年に発見された黒い鉱石(CaTiO₃)がこのペロブスカイト構造をもつことが明らかになり、その後、ペロブスカイト型構造の金属酸化物の研究が始まった。そして金属酸化物のペロブスカイトは電気産業の重要な材料となった。強誘電材料としてコンデンサに使うチタン酸バリウム(BsTiO₃)やインクジェットプリンタのインク吐出に使うピエゾ素子が代表である。ところが、太陽電池に使われるペロブスカイト材料は酸

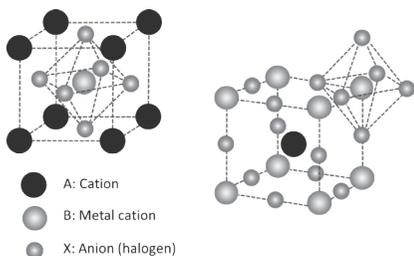


図1 ABX₃ からなるペロブスカイト結晶の格子構造

化物ではなく、ハロゲン化物であり、光発電に優れた半導体としてはたらく。その構造は、ABX₃で示され、強いイオン結晶性を示す。ABX₃ (X=Cl, Br, I) からなるハロゲン化 (ハライド) ペロブスカイト結晶 (図1) において、A イオンとB イオンが面心立方格子を形成し、X イオンの作る八面体の間隙をB イオンが占める。立体的にはA イオンにはX イオンの12個がクーロン引力をもって配位しており、B イオンにはX イオンの6個が配位している。このような多数イオンの配位によって電荷の静電的中和が成り立っているために、イオン間の距離や配位数のゆらぎによるわずかな構造ひずみが結晶の立体構造を変える。イオンのサイズも安定性に影響する。結晶格子構造の中でイオンがどのくらい密に詰まっているかを表す指標の tolerance factor (t) は、ペロブスカイト結晶では通常0.8~1.0であり、この範囲を超えると常温ではABX₃構造が不安定となる。イオンが理想的に充填された結晶形のt値は0.95~1.0の立方晶 (cubic) である。太陽電池に一般的に用いられる methylammonium (MA=CH₃NH₃) のカチオンを用いるペロブスカイト (MAPbI₃) は、t値が0.9程度となり、室温では構造が多少歪んだ正方晶 (tetragonal) となり高温 (>100℃) で立方晶に転ずるために高温で物性が不安定となる。MAをよりサイズの大きい formamidinium (FA=HC(NH₂)₂) に置き換えた FAPbI₃ ではt値が1.0近くとなり立方晶を形成して熱安定性も150℃以上に改善される¹⁾。

結晶の安定性を調整するためにカチオンとアニオンの複数の種類を混合する方法が研究され、室温から100℃くらいまで安定でかつ高い光電変換特性を与えるペロブスカイト組成として、Cs, MA, FAの3種混合⁹⁾、Rb, Cs, MA, FAの4種混合¹⁰⁾、あるいは耐熱性の弱いMAを除くRb, Cs, FAの3種混合¹¹⁾

のカチオンにI, Brの混合ハライドを組み合わせたペロブスカイト組成を用いた高効率セル (効率>20%) が研究されてきた。しかし、有機カチオンを含む構造は耐熱性に限度がある。そこで、組成がすべて無機物からなるペロブスカイト (CsPbI₃ など) の高効率化も研究の重要なテーマとなる。

このペロブスカイト結晶の成膜には、原料のハロゲン鉛 (PbI₂ など) とハロゲン化有機物 (MAI など) を溶解した極性の有機溶媒 (DMF, DMSO など) の溶液が用いられる。方法は単純で、MAPbI₃の成膜は、PbI₂とMAIをDMFなどに溶解した塗布溶液を調製し、これを電極基板上に回転塗布機などを使って均一に展開して液膜を作ると、室温下で有機溶媒の揮発と同時に結晶粒子が析出する。ここで晶析を加速するために貧溶媒 (クロロベンゼンなど) を滴下する工程もある。こうしてできた塗布膜を100℃程度に加熱して乾燥させ、多結晶膜の形成を完成する。工程は単純だが、品質の高い結晶膜の作製には、成膜時の温度、湿度、原料の濃度などを含めてレシピとノウハウを必要とする。塗工装置は、実験室においては、回転塗布機が広く使われているが、生産工程で必要な大面積塗布にはダイコーターやスプレー塗布機などが用いられる。

2.2 不純物 (欠陥) に強い光物性

ハロゲン化ペロブスカイトは優れた半導体として、その電子物性が特徴的である。MAPbI₃のバンドギャップは約1.6 eVであり、価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) はそれぞれ鉛のs軌道とp軌道にもとづく¹²⁾。バンドの電子軌道は対称性が高く、VBからCBへの直接電子遷移は鋭い光吸収の立ち上がりと高い光吸収係数 (10⁵ cm⁻¹) につながっている¹³⁾。結晶中に生じたI⁺の欠損した欠陥やPb₂⁺を欠損した欠陥は、そのレベルがCBやVBのレベルの近くに浅いトラップとして生じるために、このトラップにつかまったキャリア (電子, 正孔) は、室温でも簡単にはずれ^{14, 15)}。この状況が欠陥寛容性 (defect tolerance) というペロブスカイト特有の物性を示し、吸収した光子の多くが効率よく電流発生に寄与する。高い欠陥寛容性は高い発光特性にもつながる。光励起するとMAPbI₃は高い効率で発光し、発光の寿命から測定される励起電子の拡散長は1 μm (多結晶膜)¹⁶⁾から100 μm以上 (単結晶)¹⁷⁾と極めて大きい。さらに、電子と正孔の移動度はほぼ同等の有効質量 (0.23~0.29)

を示すことから¹⁸⁾, MAPbI₃ は真性半導体のように振る舞う¹⁹⁾。光励起電子は Si や GaAs 結晶の場合と同様に, 正孔に束縛されない自由電子として移動するわけである。このような電子構造の特徴に加えて, イオン結晶のもつ高いイオン密度が, 電子と正孔のクーロン相互作用を遮蔽することで電荷再結合を抑制するのに役立っているとも考えられる。

バンドギャップ (E_g) すなわち光吸収の末端波長はハロゲンの種類 ($X=Cl, Br, I$) によって大きく変化し, ほぼ自在に調整できる。MAPbI₃ の E_g 1.6 eV は, MAPbBr₃ では 2.35 eV となり, I/Br の混合系では E_g は混合比に直線的に依存し, Br/Cl 混合系では MAPbCl₃ の E_g である 2.9 eV まで短波長へシフトする。化学技術者にとって魅力なのは, 光物性を変える操作を原料溶液の組成の調製と塗布によってできる点である。ここで, 塗工装置には様々な方法 (回転塗布, スロットダイ塗工, インクジェット印刷, スプレー塗布など) が使えることも開発の可能性を広げ, 製造コストを抑えるというメリットにつながっている。

3. 光発電の高い電圧出力

光発電の出力は, 光電流-電圧 ($J-V$) 特性で示される。この特性の3つの要素は, 短絡光電流 (J_{sc}), 開回路電圧 (V_{oc}), そして構造中の抵抗や再結合損失がかかわる曲線因子 (フィルファクター, FF) である。 J_{sc} 値は太陽電池の吸収する光子数を電子数 (すなわち電流) に変換する効率 (量子効率) によって決まる値であり, 太陽光スペクトルを 800 nm くらいまで吸収する MAPbI₃ では, J_{sc} が 25 mA/cm² 程度の値となる。高効率のペロブスカイト太陽電池はこの J_{sc} はほぼ限界値に飽和しており損失がないが, V_{oc} と FF は上記の欠陥の影響で低下するため, これらがエネルギー変換効率 (PCE) を制約する因子となる。 V_{oc} はペロブスカイト半導体層の両側に接続する電子輸送材料と正孔輸送材料のエネルギーレベルの差で決まる場合が多い。図2には, MAPbI₃ を用いる素子の発電原理と電子移動メカニズムを示した。電圧の発生には E_g の値に対して必ず損失があることがわかる。ところがペロブスカイト半導体では, この損失が比較的小さく V_{oc} の値が高いのが, 他の太陽電池の半導体に比した優位点であり, 高い変換効率につながっている。

発電の高効率化に必要なのは, 結晶膜の質, 緻密性・均一性・平坦性などを高め, 界面の不純物や欠陥の生

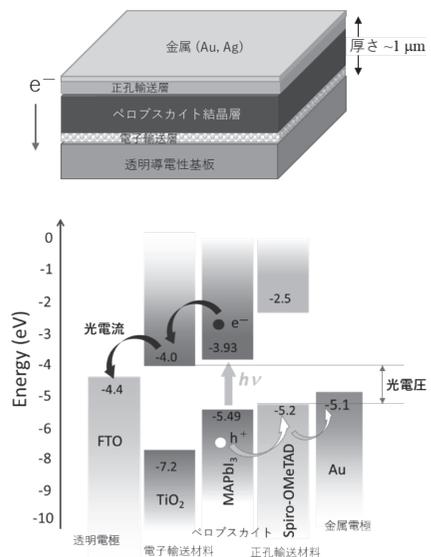


図2 ペロブスカイト太陽電池の一般的な層構成と光発電の原理

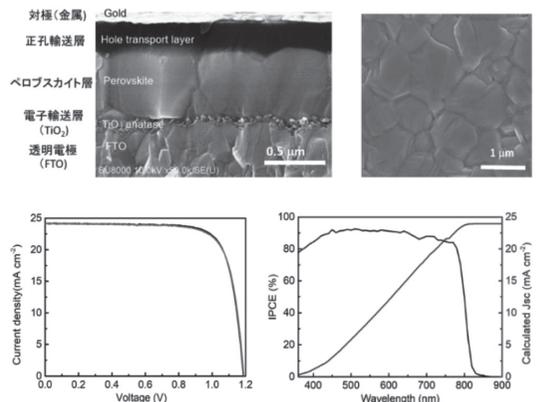


図3 混合カチオンと混合ハロゲンから成るペロブスカイトの多結晶層の形状 (上), PEABr で界面の改善を行ったペロブスカイト半導体における光電変換の光電流-電圧 ($J-V$) 特性 (左下) と外部量子効率のスペクトル (IPCE, 右下)

成を最小とするための成膜方法である。具体的には, 結晶粒子のサイズが大きく, 粒子界面の面積が小さく, 平坦性の高い多結晶膜が効果をもつ。図3は, このような条件に適合した Cs_x(FA_{0.83}MA_{0.17})_(1-x)Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ の複合組成のペロブスカイトを用いる太陽電池の断面と結晶膜の表面構造である⁹⁾。

発電特性を改善するために最近さかんに試みられているのが, 添加剤による欠陥の passivation (保護, 不活性化) である。これは欠陥の密度が大きくなる結晶粒子の表面を化学的に改質してエネルギー損失を抑

制する手段である。この passivation によく使われるのが二次元 (2D) ペロブスカイト²⁰⁾、すなわち ABX_3 の組成の A サイトにフェニルエチルアミンのような大きな有機カチオンが入ることで層状 (2D) の構造をとる結晶である。2D を形成するような有機カチオンを、通常の三次元ペロブスカイト多結晶膜 ($MAPbI_3$ など) にドーピングすると、結晶粒子の grain boundary や電荷輸送層との界面の欠陥にドーパントが反応することによって不活性化される。この効果は光電変換特性を改善する他、有機基が界面の疎水性を高めて大気中の湿気の侵入をブロックし保存寿命を高める^{1, 20, 21)}。

筆者らは、臭化フェニルエチルアミン (PEABr) を双極子分子としてペロブスカイトと正孔輸送層の界面に導入することによって、界面の電場形成による V_{oc} の増加が起こる効果を見出した。図3に示した光電応答特性は、この実験の結果である。光電流の外部量子効率 (IPCE) は90%以上であり、これは内部量子効率、すなわち吸収した光子が電子 (電流) に変換される効率が100%近いことを意味する。光電流-電圧 (J-V) 特性において J_{sc} 値は 25 mA/cm^2 近くに達しており、22.3% の PCE 値が得られ、 V_{oc} は 1.19 V に達した²²⁾。このペロブスカイト半導体 ($CS_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})Pb(I_{10.95}Br_{0.05})_3$) の E_g 値は 1.51 eV であるので、電圧損失は約 0.32 eV となる。この損失は理論限界に近く非常に小さい値である。PCE 値をさらに高める目的では、 E_g 値をより小さくし、赤外の波長のほうまで光を吸収して J_{sc} 値を高めることが必要である。この状況を実現しているのが GaAs 半導体であり、 E_g 値 = 1.42 eV で太陽電池として最高効率の28%以上を与える。以上のように、化学的方法で結晶膜の質を高めることによって、ペロブスカイト太陽電池の性能を限界に近い値まで高めることができる。

4. $CsPbX_3$ からなる無機ペロブスカイトの太陽電池

有機基を含まない全無機組成のペロブスカイトは、耐熱性が 400°C 以上と高い点で実用化に有利である。その中でも $CsPbI_{3-x}Br_x$ を用いる太陽電池は効率が高い^{23, 24)}。筆者らは E_g が 1.9 eV (700 nm までの可視光吸収) の $CsPbI_2Br$ を使った高効率化が進める中で、 V_{oc} を高める方法として電子輸送層の SnO_2 メソポーラス薄膜 ($<30 \text{ nm}$) を用い、 SnO_2 の表面を低温製膜法によって厚さが 5 nm 以下の非結晶性 SnO_x の膜

で覆った。この緻密な非晶質膜は SnO_2 表面で正孔の注入をブロックする能力をもつ。さらに、正孔輸送層 (HTM) にはドーピング型の有機分子 (spiro-OMeTAD) に代えてドーパントを必要とせず耐熱性にも優れるチオフェン系共役高分子材料の薄膜 ($<50 \text{ nm}$) を用いたセルを作製した。このセルでは光電変換の J-V 特性が大きく改善され、 1.4 V を超える高い V_{oc} が得られる²⁵⁾。図4はセルの断面構造と発電特性である。断面の大部分を占めるのは粒界もなく平坦性に優れたペロブスカイト層であり、電荷輸送層は極めて薄い。このような構造が高電圧化につながっている。

電圧を高めたこのデバイスは、屋内照明のような弱い光量のもとでも高い V_{oc} 値を与える。一般に有機系の光電変換素子は屋内用パワーデバイスへも応用され、たとえば色素増感太陽電池では屋内照明下で35%に近い効率が報告されている²⁶⁾。この高効率率は、デバイスの光吸収波長範囲が屋内照明 (LED) の発光スペクトル (可視光) によく一致することによる効果であり、可視光に光電特性をもつペロブスカイト半導体も同様な効果をもつ。屋内照明は光強度が屋外の太陽光照射度の約 $1/500$ であり、このような微弱な光環境でも高効率を維持するデバイスは、屋内 IoT 機器の電源に最適である。出力特性として電流値は光量に比例して変化するが、電圧は非線形的に変化し理論的には V_{oc} 値が光量の対数 (短絡電流値の対数) に線形的に

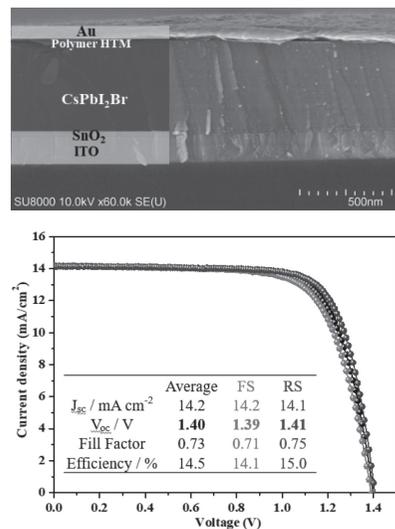


図4 $CsPbI_2Br$ と高分子正孔輸送材料 poly (DTSTPD-r-BThTPD) を用いるペロブスカイト光電変換素子の断面構造と J-V 特性

光強度 (照度)	J_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	P_{max} ($\mu W\ cm^{-2}$)	PCE (%)
200 lux	20.96	1.14	85.99	20.52	34.20
400 lux	38.93	1.18	84.41	38.75	32.29
1000 lux	96.50	1.23	82.07	97.79	32.60

表1 CsPbI₂Br 光電変換素子の LED 照明に対する発電特性とエネルギー変換効率 (PCE)

依存する。その傾きから得られる理想係数 (Ideality factor) は、 V_{oc} 値が光量によって変化しない場合に 1.0 となり (現実には起こらない)、光量減少による V_{oc} の低下が大きいほど係数は増加する。CsPbI₂Br を用いる素子は、理想係数が 1.3 以下となり低光量における V_{oc} の維持率が高い²⁵⁾。実際に、LED 照明による 200 lux から 1,000 lux の照明 (エネルギーとして 60 から 300 $\mu W/cm^2$) のものでも素子は 1.1 V 以上の V_{oc} を維持し、この高電圧に支えられて変換効率は 34% に達した⁷⁾。表 1 はこの結果をまとめたものである。実は、200 lux の低光量で 1.1 V を超える V_{oc} を出力する光電変換素子は希少である。色素増感太陽電池は 200 lux の条件で効率が 35% 近い値に達するが、 V_{oc} は 1V に達しない。 V_{oc} の高さは蓄電用の二次電池を充電する電圧を得るのに必要な発電素子の直列の本数を軽減できることにつながるために、 V_{oc} の高いペロブスカイト光電変換素子は明らかに優位である⁶⁾。

5. 軽量フレキシブルな太陽電池と大面積モジュール

ペロブスカイト太陽電池を軽量フレキシブルなモジュールにすることが、多くの研究機関や企業の開発目標となっている。IoT 機器の電源としての用途では屋外太陽電池に求められるような長寿命は必要なく、また光照射強度が低いことから耐久性に求められる条件も緩やかである。このために、ガラス基板を用いずプラスチックフィルムを基板に使った太陽電池製作が広がっている。筆者らもフィルム型太陽電池の高効率化を進めてきた²⁷⁾。透明導電性プラスチックフィルム基板に ITO-PET フィルムを用いて、低温条件 (<150°C) のもとで SnO₂ ナノ粒子膜を電子輸送層として成膜するセルの性能改善を図った。Rb, Cs, FA, MA からなる多カチオン組成のペロブスカイトを用い、ここで天然の過酸化物である有機物アルテミシニン (Artemisinin, 抗マラリア薬) を用いてペロブスカイトの界面を passivation した。この方法で、素子の厚さが 126 μm の太陽電池では V_{oc} が 1.15 V まで向上し、フィルム型ペロブスカイト太陽電池としては

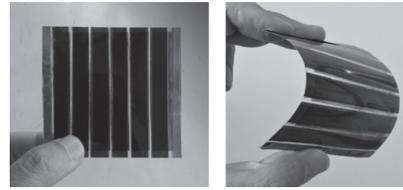


図5 6セル直列のプラスチックフィルム型ペロブスカイト光電変換素子 (基板に使用するペロブスカイトの原価は 2 円)

最高値に近い 21.1% の PCE を得ることができた²⁸⁾。

図 5 は大学研究室でプラスチックフィルムのモジュールを製作した例である。ITO-PET フィルムの導電性 ITO 膜を 6 セル直列構造の配列を作るためにパターンニングし、ペロブスカイト膜を成膜する。このようにプラスチックフィルム基板を用いる素子やモジュールの開発は、メーカーの行う生産工程で、ロール・ツー・ロール式の連続搬送成膜を使うことで生産速度を高め製造コストを低減できる。ここで塗工機としてスロットダイコーターが一般に使われるが、インクジェット印刷法を用いれば、塗工に必要な原料 (インク) の量を低減し、所望するパターンに合わせた発電層を成膜することができる。図 5 のモジュールもこのインクジェット印刷法で製作することができる。筆者らは、紀州技研工業株式会社との共同研究で、ペロブスカイト太陽電池製作用のインクジェット印刷機を開発した。この開発には、インク組成 (原料と溶媒) の設計、そしてインク吐出用ヘッドの設計の 2 つを同時に行う必要があり、印刷速度を高めながらペロブスカイト薄膜の質と平坦性を確保することが目標となる。

6. 開発の現状と今後の課題

効率と低光量適性などの性能面ですでにトップのレベルに届いているペロブスカイト太陽電池の実用化への課題は、耐久性の改善である。イオン結晶であることからイオンが固体内で移動するため、このイオン拡散が大きい組成結晶では、発電特性が保存時間すなわち熱履歴とともに劣化する。しかし組成の改良と passivation 技術により、耐久寿命は徐々に改善されている。85°C、85% の高温高湿加速寿命試験の結果では、数 1,000 時間の耐久寿命が報告されており、実用寿命は 10~15 年と予測される。ここで重要な技術は、封止技術である。イオン性のペロブスカイトは吸湿性をもつために水との反応で劣化する。そのため、封止材料と封止方法の開発が寿命の確保に重要となる。ま

た耐久性のもう1つの課題は、光に対する安定性である。ペロブスカイトの組成が混合ハロゲンから成る場合は、連続光照射試験において結晶層の分相（ヨウ化物と臭化物の分相）が起こる場合があり、これにより発電性能が劣化する²⁹⁾。これもイオン拡散が原因であり、拡散を抑制する添加剤を用いることで対処する。現在のペロブスカイト太陽電池の研究開発のほとんどは、効率のみならず耐久性の改善も目標としていることから、実用耐久性を確保する時期が来るのは遅くないと考える。さらに耐久性の課題と別に、高効率ペロブスカイトは組成に鉛を使用することから、環境保全に向けて鉛を用いない新しいペロブスカイト材料の研究開発も必要で、研究も着実に進んでいる。

実用化にむけた量産技術の開発では、溶液塗工で作る大面積のペロブスカイト結晶膜について、その均一な質（厚み、平坦性、結晶の物性）を確保して良品比率を高めることが最も重要となる。この点から、成膜に適した塗工機を開発し、成膜における良品の割合（歩留まり）を高めることが極めて重要である。とくに、大面積のモジュールの生産技術の確立は、塗工機の成膜能力にかかっていると言っても過言ではない。

本研究の成果は桐蔭横浜大学、Ajay Kumar Jena, G, 池上和志, 郭章林の諸博士の協力によるものでありここに感謝する。

文 献

- 1) A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **119**, 3036-3103 (2019).
- 2) T. Miyasaka, ed. *Perovskite photovoltaics and optoelectronics*, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-82639-1 (2021).
宮坂力, ペロブスカイト太陽電池, 共立出版, ISBN: 9784320044890 (2024).
- 3) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050-6051 (2009).
- 4) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* **338**, 643-647 (2012).
- 5) EREL Homepage, best research cell efficiency table, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>.
- 6) Z. Guo, A. K. Jena, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.*, **8**, 90-95 (2023).
- 7) Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, M. Ikegami, A. Ishii, Y. Numata, N. Shibayama, and T. Miyasaka, *Adv. Func. Mat.* **31**, 2103614 (2021).
- 8) 宮坂 力, 応用物理, **90**, 662-669 (2021).
- 9) T. Singh, and T. Miyasaka, *Adv. Energy. Mat.* **8**, 1700677-1700685 (2018).
- 10) M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J. Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J. P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, et al. *Science* **354**, 206-9 (2016).
- 11) S. H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, and M. Saliba, *Science* **362**, 449-453 (2018).
- 12) K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, *Solid State Commun.* **127**, 619-23 (2003).
- 13) M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **8**, 506-14 (2014).
- 14) W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *J. Phys. Chem. C* **119**, 5253-64 (2015).
- 15) M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, *Science* **358**, 745-750 (2017).
- 16) S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, *Science* **342**, 341-2 (2013).
- 17) Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, and J. Huang, *J. Science* **347**, 967-9 (2015).
- 18) G. Giorgi, J. I. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4213-6 (2013).
- 19) K. Miyano, N. Tripathi, M. Yanagida, and Y. Shirai, *Acc. Chem. Res.* **49**, 303-10 (2016).
- 20) G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M. et al. *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
- 21) Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, and J. You, *Nature Photonics* **13**, 460-466 (2019).
- 22) G. M. Kim, H. Sato, Y. Ohkura, A. Ishii, and T. Miyasaka, *Adv. Energy Mat.*, **12**, 2102856 (2022).
- 23) T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Oez, and A. K. Jena, *Adv. Energy Mater.* **10**, 1902500 (2019).
- 24) S. Oez, A. K. Jena, A. Kulkarni, K. Mouri, T. Yokoyama, I. Takei, F. Uenlue, S. Mathur, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.* **5**, 1292-1299 (2020).
- 25) Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 9725-9734 (2020).
- 26) D. Zhang, M. Stojanovic, Y. Ren, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, E. Socie, N. Vlachopoulos, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Nature Commun.* **12**, 1777 (2021).
- 27) T. Singh, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 6741-6747 (2018).
- 28) L. Yang, Q. Xiong, Y. Li, P. Gao, B. Xu, H. Lin, X. Li and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 1574-1582 (2021).
- 29) A. J. Knighta and L. M. Herz, *Energy Environ. Sci.* **13**, 2024-2046 (2020).