<総説>

(受理：平成21年5月8日)

色素増感太陽電池の現状と今後の研究開発動向

Dye-Sensitized Solar Cells

—Present and Future—

早瀬 修二*

Shuzi HAYASE

1. はじめに

色素増感太陽電池の太陽光発電効率は11%に達し^{1~4)}、種々のシリコン系太陽電池の中のアモルファスシリコン太陽電池の効率とほぼ同等である。アモルファスシリコン太陽電池はすでに実用化されており、効率的には実用化研究のフェーズに入っている。今後、モジュール化および耐久性に関する研究と、更なる高効率を目指す研究、低コスト化プロセスを目指す研究に焦点が絞られる。本総説では、色素増感太陽電池の現状を述べ、さらに今後解決しなければならない問題点を界面に注目し述べてみたい。

2. 色素増感太陽電池の動作機構

色素増感太陽電池の構造、および発電機構を図1、2に示す¹⁾。色素増感太陽電池はナノサイズの酸化物半導体(20 μm 程度、通常はチタニア)の集積体、色素分子、ヨ

ウ素を含む電解液から成る。色素はナノチタニア粒子の表面に単分子層でエステル結合している。色素が太陽光を吸収し、励起された色素から電子がチタニアナノ粒子に注入される。n型半導体であるチタニアナノ粒子中を電子が濃

図2 色素増感太陽電池の構造と動作機構

図1 色素増感太陽電池の構造

早瀬 修二

略歴：1978年：大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士前期課程修了，1983年：大阪大学より理学博士，1978-2000年：(株) 東芝研究開発センター，1988-1990年：米国ウィスコンシン大学で半導体珪素ポリマ（ポリシラン）研究，2001-現在：国立大学法人九州工業大学大学院生命工学研究科教授，専門分野：有機電子材料とそのデバイス化，太陽電池，電気化学発光素子，燃料電池材料，表彰：1992年日本化学会化学技術賞受賞，1987年全国発明表彰発明協会長表彰受賞など。

* 国立大学法人 九州工業大学大学院生命工学研究科
北九州市若松区ひびきの2-4 〒808-0196
Graduate School of Life Science and Systems Engineering,
Kyushu Institute of Technology
2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0196, Japan

度拡散で移動し、透明導電膜に収集される。一方、対極からチタニア/色素層への電子の移動は電解液に溶けているヨウ素レドックス（ヨウ素イオン/ヨウ素混合物）によって行われる。太陽電池特性は電圧と電流の関係を表わすグラフで表される。しかしそれだけでは十分に太陽電池の特性を評価することができず、図2に示す諸物性を評価して初めて太陽電池の特性が明らかになる。

3. 変換効率向上に関する研究動向

図3に色素増感太陽電池の効率を他の市販太陽電池と比較して示す。公認機関で測定された 1cm^2 以上の面積の色素増感太陽電池の効率は10.4%であり、アモルファス太陽電池と同程度である。図4には、論文化されている色素増感太陽電池の効率とセルのサイズの関係をまとめた。 1cm^2 以下のセルの効率は10–11%であり、 100cm^2 程度のセル、モジュールでは6–8%の効率が報告されている。結晶系、化合物系太陽電池と比較するとまだ効率が低く、効率向上を目指した研究が行われている。

色素増感太陽電池を高効率化するためには、光捕集効率の向上、光電変換効率の向上、および電荷収集効率の向上が必要である。以下にそれぞれの点から、高効率化を目指した色素増感太陽電池の研究開発動向を述べる。

図3 太陽電池の中での色素増感太陽電池の効率の位置づけ

図4 論文化されている色素増感太陽電池の効率まとめ

3.1 光捕集効率の向上

図3に示す24.7%の高い効率を発揮する結晶性シリコンは500–1100nmまでの太陽光を吸収することが可能である。しかし色素増感太陽電池に用いられるRu色素は400–800nmまでの光を利用しているのみである（図5）。太陽電池の効率は地球に降り注ぐ太陽光量に対する発電量の比で表されるため、吸収しない光はそのまま損失となる。色素増感太陽電池の効率は式1で表される。

$$\text{効率} = \text{短絡電流 (Jsc)} \times \text{開放電圧 (Voc)} \times \text{構造因子 ff} \quad (\text{式1})$$

従って、効率向上には、Jsc, Voc, ffの向上が必要である。光収集はJscの向上に大きく関係する。

400–800nmの光子を積算すると約 $23\text{mA}/\text{cm}^2$ である。酸化半導体としてチタニア、電解液にヨウ素レドックスを用いるとすれば、最大に得られる開放電圧 (Voc) は図2に示すようにチタニアフェルミレベルとヨウ素レドックスの酸化還元電位の差に相当する0.9Vである。仮にff: 0.75, Voc: 0.75V（通常実験的に得られる開放電圧）とすると $23\text{mA}/\text{cm}^2 \times 0.75 \times 0.75\text{V} = 12.9\%$ の効率が得られる。透明導電膜の光透過度、反射により太陽電池に有効に取り入れられる光が80–90%とすると、効率10–12%程度が得られる。これはこれまでに報告されている色素増感太陽電池の最高効率と一致し、Ru色素はほぼ定量的に400–800nmの光子を光電変換していることを示唆する。

400–900nmの光を光電変換できれば、 $29\text{mA}/\text{cm}^2$ 、効率16.3%が期待できる。つまり色素増感太陽電池の性能を向上させるためには近赤外（800–900nm）の光を有効に吸収し電子に変換する色素が必須である。従って、400–900nmをカバーできる新色素を目指した研究が盛んに行われているが^{5–12)}、現状では満足できる色素は報告されておらず、最も重要な研究対象となっている。IR領域をカバーする色素増感太陽電池も報告されているが、800nmを超える領域での光電変換効率は十分ではなく、また長波長領域をカバーする色素の可視領域（400–700nm）の光電変換効率は、800nmよりも短波長に吸収端を持つ色素

図5 太陽光スペクトルと得られる電流

に対して低くなる傾向があり、可視光領域の高い光電変換効率を保ちながら、長波長領域に高い光電変換効率を持たせることには、まだ成功していない。

一方、二種類の色素を混合し吸収波長帯を足し合わせることで、広帯域をカバーしようとする研究がある^{13~18)}。しかし色素を混合した場合には、異種色素同士の色素間相互作用、エネルギー移動等により、特に長波長領域の色素が混合された場合には、逆に性能が低下することも報告されている。ここでは色素を混合させないセル構造のタンデム型、ハイブリッド型色素増感太陽電池を紹介する。図6には、チタニア層を二層に分けて、それぞれ異なった波長領域吸収する色素を吸着させた色素増感太陽電池の報告例を示す¹⁹⁾。

透明基板から進入した光はまずB色素で吸収され、電解液、メッシュ白金電極を通過した後に色素Aに吸収される。A+BのIPCE (Incident photon to current efficiency, 各波長での太陽光に対する効率) カurveが期待できる。素子は、並列であり、電圧は単セルと同じであるが、電流はA色素を吸着した単セルとB色素を吸着した単セルの足し合わせとなり、光電変換波長領域の広帯域化が可能となる。一方、図7に示す直列型のセル(タンデム型)が報告されている²⁰⁾。色素Bはn型チタニアナノ粒子に吸着しており、色素Aはp型酸化ニッケルナノ粒子に吸着して

図6 並列セルの例

図7 タンデムセルの例

いる。光を吸収した色素Bからチタニアへ電子が注入される。対極ではA色素が励起され、ヨウ素に電子を注入し、ヨウ素/ヨウ素イオンを介して色素Bに移動する。電子を失った色素Aにはp型酸化ニッケル層を介して電子が供給される。色素A側電極と色素B側電極で同じ電流量に調整する必要があるが、電圧(V_{oc})はA色素を吸着した単セル(V_t)とB色素を吸着した単セル(V_b)の和となり、高電圧型のセル作製が可能となる。

図8に我々の研究例を示す。ナノポーラスチタニア層を二層に塗りわけ太陽電池を作製した。色素は分子内にカルボン酸を有し、チタニアナノ粒子表面のTiOHとエステル結合を形成することによって単分子吸着している。一層のポーラスチタニア層を二層に塗り分けることはこれまで困難であったが、加圧二酸化炭素中での色素吸着により初めて可能となった。二酸化炭素超臨界またはそれに近い加圧二酸化炭素中では、ナノチタニア粒子界面のTiOHはTiO-C(O)-O-結合等二酸化炭素と反応していることが知られており、表面はきわめて求核反応を受けやすい状態になっていると考えられる。色素のカルボン酸はこのような活性化されたチタニアナノ粒子界面と速やかに反応するため、色素吸着はポーラスチタニア層表面から順次深部に向かって進行する。この現象を利用することにより、図9に示す方法で二層構造を作製することが可能になった。図8の素子は並列構造であり、電圧は変化しないが、電流がそれぞれの単セルの和となる²¹⁾。図10には長波長色素としてブラックダイ(吸収端900nm)、短波長色素としてNK3705色素(吸収端550nm)の二層ハイブリッドセルとそれぞれの単セルの太陽電池特性をまとめた。それぞれ

図8 二層色素吸着チタニア層を持つ太陽電池

図9 二層色素吸着チタニア層の作製方法 Ref. 21

図10 ブラックダイとNK3705色素の二層構造を持つハイブリッドセルとそれぞれの単セルの太陽電池特性 Ref. 21 参照のこと

の単セルの短絡電流 J_{sc} よりも、二層ハイブリッドセルの J_{sc} が高いことが確認できる。効率15%を達成するためには、A色素に相当する800–900nmの光を選択的に吸収し発電できる近赤外色素の開発が必須であり、多くの研究機関が開発を急いでいる。

二つのセルを重ね合わせたタンデム、ハイブリッド色素増感太陽電池も紹介されているが、高価な透明基板が2枚以上必要でありここでは省略した。文献を参照していただきたい^{22~24)}。

3.2 電圧の向上

V_{oc} の最大値はフラットバンドポテンシャルと酸化還元電位 (Redox potential) の差であり、チタニアとヨウ素を使う限りその最大値は0.9V程度である(図2)。 V_{oc} を低下させる最大の原因は図2の点線で示したチタニアから電解液への逆電子移動である。逆電子移動は、図11に示すようにチタニアの界面トラップに捕まった電子が電解液中のヨウ素へ移動する過程と、チタニア伝導帯から直接ヨウ素へ移動する過程があると報告されている²⁵⁾。界面トラップからヨウ素に逆電子移動する過程は界面トラップをパッシベーションすることにより防止できる。酸化物半導体であるチタニアナノ粒子表面には広い表面積がゆえに多くの界面準位が存在する。界面準位はチタニア層の熱刺激電流(TSC)を測定することにより相対的に比較できる^{26~27)}。低温でチタニア基板のトラップに電子を詰めた後、徐々に基板温度を昇温させるとトラップに詰まっていた電子が脱トラップし電流として検出できる。従って低温で観察される電流は浅いトラップ、高温で観察される電流は深いトラップに相当する。190Kに存在するTSCピークが色素を吸着させることにより減少することより、界面準位の濃度を減少させるためにはチタニア表面に色素に代表される有機物を吸着させればよいということがわかった。その後の研究により、チタニア界面のTi-OHと結合する化学種(有機物、無機酸化物)でパッシベーションすることにより、TSCピーク強度が減少し(つまり、界面トラップ濃度が減少)、チタニア層中の電子拡散係数、電子寿命が増大す

図11 逆電子移動とメカニズムと界面トラップパッシベーション Ref. 25

図12 浸漬と二酸化炭素加圧中で作製した太陽電池の特性比較

ることが確認された^{26~27)}。界面トラップ濃度が減少することにより、電子再結合センター濃度が減少、逆電子移動反応が抑制され電子寿命が延びたと考えられた。

膜厚が15ミクロンに達するチタニア膜中の無数に存在する直径20nm程度のナノポア表面を有効に色素分子でパッシベーションすることは難しい。我々は加圧二酸化炭素中でナノポーラスチタニア層表面を有効にしかも速やかに色素吸着させることに成功した²⁸⁾。色素吸着時間はルテニウム色素の仲間であるブラックダイを使った場合、2–3日程度かかるが、加圧二酸化炭素中では2時間で終了できた。しかも色素中にチタニアを長時間浸漬することによって起こる、高効率化に不都合な色素会合を防止することができ、性能向上を図ることができた。図12に通常の浸漬法で作製したセルと加圧二酸化炭素中で作製したセルの太陽電池特性を示す。これらの結果は、加圧二酸化炭素中で色素分子の拡散が加速されたこと、および加圧二酸化炭素中ではチタニア表面が二酸化炭素でパッシベーションされ、色素との反応性が著しく向上(二桁程度)したことで説明できる。ナノポーラスチタニア中の界面トラップ密度を下げることににより、電子拡散定数、電子寿命を向上させることが

でき、高い J_{sc} , V_{oc} を得ることができた。これを利用することにより、我々はブラックダイを用い 10.4% の効率を達成した。図 11 に示すとおり逆電子移動は、チタニアのコンダクションバンドからも起こり、この逆電子移動が主流に起こる場合には、電子拡散係数が大きくなると電子がチタニア界面に到達する時間が早くなるために、逆に電子寿命が短くなる現象が起こることも報告されている。

同じ吸収領域を持っている色素でも、色素構造により大きく太陽電池性能が異なる。HOMO-LUMO の位置、励起状態での電子密度の分布状態などが大きく影響するが、色素の構造によって色素吸着状態が異なり、これにより界面パッシベーションの状態も変化することも大きな要因と考えられる。我々は既に同じ母体構造を有した色素でも、置換アルキル基の長さによって吸着状態が異なり、これによってチタニア中の電子拡散係数、電子寿命、 J_{sc} , V_{oc} が変化してくることを報告している。色素構造を含めチタニア色素界面のパッシベーションは高性能化に必須の研究課題となっている。

色素のダイポールが電圧に影響を与えるという報告がある。図 13 には、チタニアに吸着させた色素の表面電位を測定し、太陽電池を作製した場合の V_{oc} との関係を示す。色素の表面ポテンシャルがプラスであるほど開放電圧は高い傾向が見られる。これは、図 14 に示すように色素のダイポールがチタニアの伝導帯の真空順位を変化させ、チタニアフェルミレベルとヨウ素レドックスの酸化還元電位と

図 13 チタニアに吸着させた色素の表面ダイポールと太陽電池の開放電圧 V_{oc} の関係

図 14 色素ダイポールと V_{oc} の関係

の差が表面電位がプラスであるほど、大きくなるためと考えられた²⁹⁾。しかし、電解液中ではチタニアのフェルミレベルは変化しないという報告もあり、更なる研究が必要である。

構造因子 (ff) は、透明導電膜等、界面抵抗などの直列抵抗が大きくなる、また逆電子移動が頻繁に起こると低下するため、それらを小さくさせる必要がある。

シャープは長波長領域まで吸収を有するブラックダイを用い、光収集能力が高い太陽電池を作製し、 J_{sc} :20.9mA/cm², V_{oc} :0.74V, ff:0.72, 効率:11.1%を達成している³⁰⁾。一方、Graetzel らは逆電子移動防止効果の高い N719 色素を用い、 J_{sc} :17.73mA/cm², V_{oc} :0.846V, ff:0.745, 効率:約 11.2%の高電圧タイプのセルを作製している³¹⁾。ブラックダイでこの高い電圧が実現できれば 13%程度の効率が期待できる。チタニアとヨウ素を使う限り、0.9V までの電圧が期待できるが、さらに高い電圧を得るためには、酸化還元電位がヨウ素よりプラスのレドックス種、またはホール輸送層を用いる必要がある。

4. 新セル構造およびモジュール構造について

4.1 新セル構造について

現状では透明導電膜付きガラス基板は高価であり、太陽電池部材コストの 25%程度を占めると報告されている³¹⁾。低コスト化を目指した透明導電膜基板を用いない立体電極、網目状電極を有する太陽電池が報告されている³²⁻³⁵⁾。図 15 に透明導電膜を用いないバックコンタクト型太陽電池の構造を示す³²⁻³⁵⁾。ポーラスな Ti 電極作製がキー技術であり、電解液の拡散を維持するためにポーラスでありながら導電性を確保するために 500nm 以上の膜厚が必要である³⁵⁾。図 15 に示す透明導電膜を使わない全金属の太陽電池はガラス上にポーラスチタニア/色素層を形成し、その上部にポーラスチタン電極が作製される。対極は白金触媒を担持したチタン電極でありその間にヨウ素レドックスを含む電解液が注入されている。チタニア/色素層で電荷分離した電子はポーラスなチタン電極に集められる。外部回路で仕事をした後、対極に到達し、ヨウ素に電子を渡し、ヨウ素はヨウ素イオンとなる。ヨウ素イオンは電解液中を拡散し、ポーラス電極を通り抜けチタニア/ポーラス層へ戻る。ポーラスチタン電極はスパッタ、蒸着で作製されるが、導電性を上げるために膜厚を厚くすると緻密な Ti 金属になり、電解液の拡散が困難になり性能が逆に低下する。

我々は Ti 電極作製時にテトラポット型酸化亜鉛を犠牲粒子として用いることにより、チタン層をポーラスにすることに成功した^{35,36)}。これを用いることにより、図 16 に示すように透明導電膜を用いた場合と同等の性能を有する太陽電池を作製することが可能となった。図 15 のポーラスチタン電極は、本来、電極表面からヨウ素への逆電

図15 TCO-less バックコンタクト型太陽電池

図16 透明導電膜なし全金属色素増感太陽電池の特性

図17 ステンレスメッシュを用いた透明導電膜なし全金属電極色素増感太陽電池

子移動が起こり発電しないはずであるが、チタン表面は薄い自然酸化膜であるチタニアに覆われており逆電子移動を防いでいる。電極表面の制御は高効率化に非常に重要である。

図17には、ステンレスメッシュを用いた透明導電膜なし全金属太陽電池の例を示す^{37~39)}。太陽電池はガラス基板（またはプラスチック基板）、浮遊電極、電解液、対極チタンシートからなる。浮遊電極は、25 ミクロンのステンレスワイヤーを編んだメッシュであり、その界面はステンレス金属から電解液への逆電子移動を防ぐために、TiOx 薄膜層で保護されている。TiOx 層は高性能化に重要な役割を果たす。TiOx 層はステンレス基板界面には Ti 薄膜が接し、表面に向かうにつれチタニア層になる傾斜組成膜

図18 浮遊電極の断面

図19 透明導電膜なし全金属色素増感太陽電池の特性

であり、これが有効にステンレス金属からヨウ素電解液への逆電子移動を抑制する。ポーラスチタニア層は、ステンレスメッシュを覆いシート状に形成されている。我々は、この逆電子移動ブロッキング層を用いることにより、図19に示すように透明導電膜なしで5.5%程度の効率を報告している³⁹⁾。

4.2 モジュールについて

透明導電膜基板の抵抗が金属に比較的高いため、セルを大面積化するためには、金属のグリッドが必要となる。図20に示すグリッド付モジュールが報告されている。

Parallel タイプが最も単純な構造であるが、高電流タイプのモジュールであり電圧は一セル分 (0.5-0.8V) で電圧を稼ぐことはできない。太陽電池は高電圧タイプが有利であり、電圧が加算される直列型の W 型、Z 型、Monolithic 型が提案されている。

W 型はセル一つごとにチタニア層が光照射面の前後に設置されるため、電解質を通して照射されるセルと透明導電膜面から直接照射されるセルが互い違いに直列に接続された構造を有している。直列タイプは電流が低いセルに特性が引っ張られるため、各セルの電流値をそろえる必要があり、前者の面積は大きく、後者のセル面積は小さく作製されている。Z 型は W 型を改良したセルで、チタニア層は一方の面にのみ設置されている。各セルを接続する金属配線（縦の黒い層）が必要であり、それらの層を電解液の腐食から防ぐために保護層が必須である³²⁾。Monolithic は Z 型に類似しているが、導電性部分にカーボンを使用するために保護層の一方が不要である。また Monolithic のみ、透明導電膜から順に塗布を積み重ねて作製できるた

図 20 代表的なセル、モジュール構造

図 21 Z型太陽電池モジュールの作製方法の例 (Fraunhofer)

め、量産には良いとされる。前者の三種には金属配線を腐食性のヨウ素系電解液から保護する必要がある、ガラス、ポリマー封止等が用いられている。信頼性の高いガラス保護層を用いることにより高い耐久性を持つモジュールが報告されている。図 21 に Fraunhofer が提案している方法を示す。導電性グリッドは抵抗が低い Ag 配線は良いが、Ag 配線はヨウ素レドックスと反応し溶解するために保護層が必要である。セルの封止はセルの耐久性を左右する最も重要な開発課題となっており、安価な樹脂封止が望まれる。水分が外部から浸入しない構造が必要であり、基板との接着層との界面制御、バルク樹脂中の水分透過制御が重要な研究開発課題である。この領域は詳細な論文発表、学会発表はなく、企業のノウハウとして公開されていない。

ECN はインドア使用には一万時間の安定性を確認しており、市場があれば実用化レベルと評価している。一方では光照射中 60℃までの安定を確認しており、光照射なしで 80℃の安定性を確認していると報告している。

今後、界面制御を含めた安定化電解液である高効率イオン液体の開発、封止に関する研究開発がキーとなると考えられる。

5. まとめ

色素増感太陽電池の現状と研究動向について述べてきた。現状では、実用化のための応用研究と高効率化のための基礎研究が同時に進行しており、今後もこのような研究開発状況が続く。実用化についてはまずはニッチな市場での実用化と実績作りが重要である。モジュール化および耐久性に関する研究と、更なる高効率を目指す研究、低コスト化プロセスを目指す研究が重要になってくるが、高効率化に関しては、従来の延長上での高効率化と、新しい構造を取り入れたイノベーティブな高効率化研究が必要である。多くの専門分野の協力が必要であり、多分野の研究者が有機系太陽電池に興味を持ち、いろいろの角度から研究に参入されることを期待する。

参 照 文 献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 2) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L638 (2006).
- 3) M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
- 4) Z.-S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Langmuir*, **21**, 4272 (2005).
- 5) M.K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- 6) T. Renouard, R. -A. Fallahpour, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **41**, 367 (2002).
- 7) R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7099 (1990).
- 8) Z.-S. Wang, C.-H. Huang, B.-W. Zhang, Y.-Y. Hou, P.-H. Xie, H.-J. Qian, K. Ibrahim, *New J. Chem.*, **24**, 567 (2000).

- 9) Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H. Huang, L. Wang, M. Wei, L.-P. Jim, N.-Q. Li, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 9676 (2000).
- 10) Z.-S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, H. Sugihara, *J. Phys. Chem., B*, **109**, 3907 (2005).
- 11) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.*, **27**, 783 (2003).
- 12) Y.-G. Kim, J. Walker, L. A. Samuelson, J. Kumar, *Nano Lett.*, **3**, 523 (2003).
- 13) J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuesch, S. Kim, J. Ko, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, **2007**, 4680 (2007).
- 14) A. Ehret, L. Stuhl and M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9960 (2001).
- 15) K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80**, 47 (2003).
- 16) Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang and B. Zhang, *New J. Chem.*, **29**, 773 (2005).
- 17) V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, M. K. I. Senevirathne and K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **85**, 91 (2005).
- 18) J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 265 (2000).
- 19) M. Murayama, T. Mori, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1664 (2007).
- 20) J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 265 (2000).
- 21) Fumi Inakazu, Yusuke Noma, Yuhei Ogomi and Shuzi Hayase, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 093304 (2008).
- 22) P. Liska, K. R. Tampi, M. Graetzel, D. Bremaud, D. Rudmann, H. M. Upadhyaya, A. N. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203103 (2006).
- 23) F. Vera, R. Schrebler, E. Muñoz, C. Suarez, P. Cury, H. Gómez, R. Córdova, R. E. Marotti and E. A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, **490**, 182 (2005).
- 24) W. Kubo, A. Sakamoto, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **164**, 33 (2004).
- 25) F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, J. R. Durrant, G. García-Belmonte and J. Bisquert, *J. Appl. Phys.*, **96**, 6903 (2004).
- 26) F. Inakazu, Y. Ogomi, Y. Noma, Y. Fujita, M. Kono, Y. Yamaguchi, Y. Kashiwa, T. Kogo, and S. Hayase, MRS proceedings, 2007, Boston In press
- 27) Y. Noma, T. Kado, D. Ogata, Y. Hara and S. Hayase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 505 (2008).
- 28) Y. Ogomi, S. Sakaguchi, T. Kado, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(12), A2294 (2006).
- 29) Shohei Sakaguchi, Shyam S. Pandey, Keisuke Okada, Yoshihiro Yamaguchi, and Shuji Hayase, *Applied Physics Express* **1**, 105001-105003 (2008)
- 30) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L638 (2006).
- 31) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, O. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Gätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
- 32) J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **15**, 1 (2007).
- 33) Y. Yoshida, Y. Noma, Y. Kashiwa, S. Kojima, T. Katoh and S. Hayase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6484 (2008).
- 34) N. Fuke, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Hamanaka, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L420 (2007).
- 35) Y. Kashiwa, Y. Yoshida and S. Hayase, *Appl. Phys. Lett.*, **92**(3), 033308(1) (2008).
- 36) Takayuki Beppu, Yohei Kashiwa, Shuzi Hayase* Mitsuru Kono, Yoshihiro Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press (2009).
- 37) Xing Fan, Fuzhi Wang, Zengze Chu, Lin Chen, Chao Zhang, and Dechun Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 073501 (2007).
- 38) Noriyoshi Namba, Atsushi Kadota, Japanese Patent Application, P2001-283944A.
- 39) Yoshikazu Yoshida, Shyam S. Pandey, Kenshiro Uzaki, Shuzi Hayase, Mitsuru Kono, and Yoshihiro Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 093301 (2009).