CIGS, CZTS 形成用非真空プロセス

池 田 茂^a

^a大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター(〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3)

Non-Vacuum Processes for Fabrication of CIGS and CZTS Solar Cells

Shigeru IKEDA^a

^aResearch Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University(1-3, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka 560-8531)

Keywords : Non-Vacuum Process, Compound Thin Film Solar Cells, Photoabsorber, Cost Reduction

1. はじめに

再生可能エネルギーによって発電された電気を電力会社が一定価格で買い取ることを義務づける固定価格買取制度が開始されて以来(2012年7月～), わが国においても太陽光発電市場が加速的に拡大されてきた。しかし, 当然予想されたことかもしれないが, そのような補助政策によって図られてきた普及拡大は, 設置規模が大きくなるにつれ無理が露呈し, 制度自体の見直しが余儀なくされている。問題の根本は, 現状の太陽光発電の生産および設置コストが未だ高いことにある。わが国だけではなく, 将来的な太陽光発電の地球規模での設置を考えれば, 商用電力コストよりもはるかに低コストに発電できる丈夫な太陽電池を, 元素戦略に基づき, なおかつ, 安全面で問題のない材料を用いて, 簡単なプロセスで実現することが必要であると考え。

現状の実用太陽電池の多くは結晶シリコンであるが, 研究レベルの太陽電池としては, 色素増感型, 量子ドット型や, 最近では, 有機・無機ハイブリッド構造のペロブスカイト太陽電池¹⁾など, 原理や用いる材料に関しても, 実に多くの種類が提案されている。これだけ多くの種類の太陽電池があるということは, 将来本命となる太陽電池が未だに見えていないことの裏返しかもしれないが, それらの中でも期待される重要な点は, 圧倒的な低コスト化が見込まれることにある。太陽電池セルの低コスト化は当然必要であるが, 現状の太陽光発電設備の場合には, コストの半分以上がモジュール作製と据え付けなどに係るといわれており, セルの低コスト化だけでは発電コストの大幅な低減を実現することは難しい。可能性がある方向としては, モジュール作製および設置コストが低くなることが期待される薄膜型太陽電池, あるいは, 超高効率太陽電池ということになる。後者の場合でも, 当然コストはできるだけ低くなければならないが, 高効率と低コストの両立は容易ではない。こうしたことから, 現行の太陽電池と同程度の効率と寿命が期待できる無機系の薄膜型太陽電池を, 低コストな非真空プロセスで作製する方法を開発することが, 一つの有望な研究方向として位置付けられる。

非真空プロセスで作製することが可能な無機系の薄膜型太陽電池に限定しても, その候補となりうる材料には多くの種類があり, 代表的なものとしては, (1) CdTe や CdS をベースとするカドミウムカルコゲナイド系, (2) 薄膜シリコン系, (3) CIGS 系およびその発展型といえる CZTS 系が挙げられる。(1)のカドミウムカルコゲナイド系太陽電池は, 結晶シリコン太陽電池と同じくらい歴史があり, 最初の太陽電池は CdS をベースとしたもので, 1958年に米国空軍によって開発されている(同じく米国のベル研が結晶シリコン太陽電池を発表したのと同じ年にあたる。)²⁾。その後, CdS よりも太陽光の利用に有利な禁制帯幅(バンドギャップ)をもつ CdTe 太陽電池を印刷法などにより製造する技術が開発され, 1980年代から10年間ほど一部実用化されていた。しかし, 環境との調和を指向する再生可能エネルギー利用技術としての太陽電池に, 強毒性の Cd がおもな構成元素として含まれることのミスマッチから, その後製造はされなくなっていた。しかし, 2000年代になって, 米国のファーストソーラー社が非真空プロセスである近接昇華法による薄膜堆積技術を完成させ, 高速で大規模な製造が行われるようになり, 現在でも, その生産規模は, 薄膜型太陽電池の中で最大であると予想される。CdTe 太陽電池は, 技術的には完成に近いレベルにあると思われる, これまでの課題であった変換効率も結晶シリコンに匹敵するレベルにまで向上している³⁾。今後のさらなる利用拡大のためには, 環境との調和や Cd と Te の資源量が問題であろう。

(2)の薄膜シリコン系太陽電池に関しては, 真空プロセスであるプラズマ CVD 法による製造が一般的であるが, ウェットプロセスによるアモルファスシリコン(a-Si)太陽電池として, 米国の Innovalight 社がテキサス大学の Si ナノインクによる製造技術をベースに開発している。高周波プラズマを利用して Si 誘導体を電磁場でプラストさせると, 反応性の高い分子が生成し, これらの反応によって Si ナノ粒子が合成される。得られた Si ナノ粒子を媒質に分散してインク化し, 印刷プロセスで Si 薄膜を形成するというものである。印刷されたナノ粒子は, インターコネクトされていない状態で

あるため電気抵抗が高いが、熱処理を加えることにより薄膜の抵抗値が低下し、太陽電池特性が得られるとされる。わが国では、北陸先端大の下田らが、ポリジヒドロシラン溶液から a-Si 薄膜を堆積することに成功し、それを用いた塗布プロセスによる p-i-n 型の a-Si 太陽電池の作製が試みられている⁴⁾。

以下には、本稿の主題である(3)の CIGS 系および CZTS 系の非真空作製技術について、筆者らの研究も含めた最近の動向を紹介する。

2. CIGS 太陽電池の概要

CIGS 太陽電池は Cu, In, Ga, Se および S をおもな構成成分とする I-III-VI₂ 化合物半導体である Cu(In,Ga)(Se,S)₂ をベースとする薄膜太陽電池であり、これらの元素の頭文字をとって、CIGS と称されている。CIGS は、閃亜鉛構造を二つ重ねた構造と類似のカルコパイライト型とよばれる結晶構造をもつ直接遷移型の p 型半導体であり、構成される 5 元素の組成によってバンドギャップを 1.0~2.4 eV まで制御することができる。光吸収係数が非常に大きく ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、少数キャリア拡散長も大きいなどの物性から、薄膜型太陽電池の光吸収層材料として良好に機能する⁵⁾。CIGS 太陽電池の研究レベルでの最高変換効率は年々向上しており、現在のところ、小面積セルで 21.7% が得られている⁶⁾。これは、単結晶シリコンに匹敵する高い効率である。各国で既に商業化の段階にある中、わが国のソーラーフロンティア社が、この CIGS 太陽電池の製造において世界をリードしている。

研究レベルでの高変換効率が得られている CIGS 太陽電池の作製には、「3 段階法」と呼ばれる多元蒸着法が用いられている。これは、構成元素を独立した蒸着源としてもち、これらを加熱することで発生するそれぞれの元素の蒸発量を制御して、加熱基板上に CIGS 薄膜を作製する方法であり、同種のプロセスは実際の商業生産においても利用されている。また、金属プリカーサ膜をスパッタ法で製膜し、その後、常圧の反応炉内に移してセレン化(+硫化)するという 2 段階の製造方法である「セレン化(+硫化)法」も実用プロセスとして利用されている。

CIGS 太陽電池は一般に、図 1 に示したサブストレイト型

図 1 CIGS 太陽電池の基本素子構造

とよばれる素子構造が採用されている。これは、ガラス基板上に裏面電極があり、その上に CIGS 層、バッファ層、高抵抗バッファ層、透明電極という構成となっている。基板にはソーダライムガラス、裏面電極には Mo、バッファ層には CdS、高抵抗バッファ層には ZnO、透明電極には Al や B をドーブした ZnO (Al:ZnO, B:ZnO) などが用いられる。Mo の製膜にはスパッタ法が一般に用いられ、ZnO, Al:ZnO および B:ZnO はスパッタ法や MOCVD 法が使われる。そのような気相真空プロセスに対して、CdS バッファ層は、「Chemical Bath Deposition (CBD)」とよばれる化学的な非真空ウェットプロセスが利用される。CIGS と CdS の界面に関しては未だ不明な点が多いが、良好な接合を形成させるために、このように特殊なウェット法が用いられる。なお、強毒性の Cd を含む CdS の代わりに、In あるいは Zn をベースとするバッファ層も利用されている。

3. 非真空プロセスによる CIGS 太陽電池の作製

上述のように、現行の実用レベルの CIGS 太陽電池においては、CIGS 薄膜の堆積に真空蒸着やスパッタリングが用いられている。光吸収係数が大きい極薄膜で機能することから、薄膜作製は比較的短時間で行うことが可能であるが、製造設備の初期投資が大きく、また、原材料の利用率が低いなどの問題がある。したがって、これを非真空プロセスに置換えることは、太陽電池製造コストの大幅な引き下げに直結するといえる。以下に、これまでに提案されているいくつかの非真空プロセスを紹介する。

3. 1 微粒子塗布法^{7)~9)}

あらかじめ調製した CIGS などの半導体微粒子を有機溶剤などの分散剤に加えて塗布用インクを調製し、それらを基板上に各種の塗布プロセスによりコーティングした後、熱処理することで粒子成長させて多結晶 CIGS 薄膜を得る方法である。薄膜の組成は調製した微粒子の組成できまり、大面積量産化も容易である。原料となる微粒子粉末は、半導体微粒子を用いるほかに、Cu, In, Ga 酸化物微粒子を出発原料として、基板上にコーティングした後、水素還元、セレン化を経て CIGS 薄膜を得ることも可能である。

3. 2 ヒドラジン溶液法^{10)~12)}

ヒドラジンが Cu₂S, In₂Se₃, Ga₂Se₃ や Se, S などのプリカーサ化合物および単体を溶解させることを利用した方法であり、IBM 社によって最近開発された。Mo コートガラス基板上にこの原料溶液をスピコートし、焼結することで、CIGS 薄膜を形成させる(図 2)。これによって得られた CIGS 太陽電池は、最高 15.2% の変換効率をこれまでに達成している。分子レベルで均一で、なおかつ不純物を含まない原料溶液を利用した画期的なプロセスとして注目されているが、ヒドラジンが大気中では不安定な物質であることから、これを取扱うための十分な設備と注意が必要となる。

3. 3 電気化学堆積法

銅塩(Cu²⁺)、インジウム塩(In³⁺)および亜セレン酸塩(Se⁴⁺)を含む水溶液中で、Mo 基板にカソード電位を与えることにより、Mo 基板上に CuInSe₂ 薄膜を堆積させる方法(図 3)で、常温でカルコパイライト半導体薄膜が形成される唯一の方法

である。電気化学堆積では、電位をかけた基板上でのみ反応がおこるため、原料の利用効率の点で他のプロセスよりも圧倒的に高いというメリットがある。一方で、電解浴に含まれる不純物が混入することや、形成される CuInSe_2 薄膜が微結晶であるため、他の手法と同様に後段での焼結プロセスが必要であるデメリットもある。太陽電池への応用では、フランス国立科学研究センターのグループが先駆的な研究を行っており、2004年に発表された報告において、11.3%の変換効率を得ている¹³⁾。筆者らは、n型バッファ層(In_2Se_3)をFTO透明電極上に積層させた基板上に電気化学堆積により CuInSe_2 薄膜を形成し、これを加熱処理することで、 In_2Se_3 と CuInSe_2 の接合からなる(サブストレイト構造とは)逆積みのスーパーストレイト型素子構造を作製している¹⁴⁾。この素子構造は、最後に積層させる裏面電極を透明電極に置き換えることで、高変換効率が可能で多接合型太陽電池のトップセルへの応用が可能である利点があり興味深い研究対象であるが、現状のところ高い効率は得られていない。

別の電気化学的な方法として、電気化学めっきによって、Cu、In層を堆積させ、これをセレン化あるいは硫化する方法が検討されている^{15),16)}。これは、上述した現行のCIGS製膜プロセスの「セレン化(+硫化法)」における、金属堆積プ

ロセスを電気化学めっきに置き換えたもので、確立した基盤技術が活用できる方法ともいえる。筆者らは、 CuSO_4 および InCl_3 を含むめっき浴を用いて、Cu薄膜およびIn薄膜をそれぞれ形成させ、これを、 H_2S ガスを用いて硫化することにより、非Se型の CuInS_2 薄膜を作製した。金属薄膜各層の均一な堆積と硫化条件を最適化することで、変換効率7.8%を得ている¹⁷⁾。また最近では、同様のプロセスを用いた CuInS_2 薄膜太陽電池において、小面積セルで11%、モジュールで9.4%の変換効率が報告されている¹⁸⁾。真空プロセスで得られた CuInS_2 薄膜系の最高変換効率が11.6%¹⁹⁾であることから、それに匹敵する変換効率がこのような電気化学法で得られたことは注目に値する。

3.4 スプレー熱分解法

スプレー熱分解法は、加熱された基板に向けて原料溶液を噴霧し、微小液滴中の溶媒の蒸発とそれにつづく溶質の熱分解・化学反応を生じさせて、基板表面全体に薄膜を形成する方法である(図4)。原料溶液として安全な水を溶媒として利用でき、また、溶液にできれば(溶解すれば)基本的にどのような元素も利用できるため、薄膜の組成や種類を容易に制御できる利点がある。筆者らは、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、および硫黄源としてチオ尿素を含む水溶液を原料溶液として用いて、350℃に加熱したホットプレート上でMoコートガラス基板に噴霧することで、微結晶の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ からなる薄膜を製膜し、さらにこれを高温(~600℃)で硫化することで、多結晶 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ 薄膜を得た。原料溶液の組成を変えることで、得られるCIGS薄膜のCu/(In+Ga)比を太陽電池として好適なCu不足条件に制御できること、また、Ga/(In+Ga)比を変えることで、バンドギャップを変化させられることも確かめた。これらの薄膜をベースとする太陽電池では最大5.8%の変換効率を得られている²⁰⁾。

筆者らはさらに、上記のスプレー熱分解によって得られた微結晶 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ 薄膜のセレン化によるCIGS薄膜の製膜にも取り組んでおり、ごく最近の結果として、スプレー溶液中に過剰量のNa(NaNO_3)を添加することで、薄膜の緻密性や電気特性が改善されることを見出した。太陽電池としての最適化検討についても行い、これまでに10.7%の変換効率が

図2 ヒドラジン溶液プロセス

図3 CuInSe_2 薄膜の電気化学堆積

図4 スプレー熱分解装置

得られている²¹⁾。

3. 5 CZTS 太陽電池

大規模太陽光発電のための CIGS 太陽電池の問題点は、In を構成元素に含んでいることである。この問題を根本的に解決するアプローチとして、結晶内の 3 価の In (および Ga) 原子二つを、2 価の Zn 原子と、4 価の Sn 各一つに置き換えた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ (CZTS) を利用する太陽電池が提案されている。実際の太陽電池への応用は、長岡高専の片桐らによって 1996 年に実証され、金属前駆体薄膜の同時スパッタリングによる堆積とそれを硫化する方法を用いて、これまでに最高 6.8% の変換効率が得られている²²⁾。ソーラーフロンティア社では、スパッタリングと後段のセレン化(+硫化)プロセスを用いたサブモジュールの開発をすすめており、10.8% の変換効率を実現した²³⁾。また、上述の高効率 CIGS 太陽電池に利用される多元蒸着法による CZTS 薄膜の製膜も検討されており、現在までに 9.15% の変換効率を得られている²⁴⁾。非真空プロセスによる CZTS 薄膜太陽電池の作製は、この分野における最近の大きなトピックの一つであり、各国で活発に研究が進められている。たとえば、微粒子塗布法では、有機溶媒中で作製した CZTS ナノ粒子を塗布、熱処理する方法で得られた太陽電池において、7.2% の変換効率が報告されている²⁵⁾。また、 Cu_2SnS_3 の 3 元硫化物ナノ粒子と ZnS や SnS の 2 元硫化物ナノ粒子を混合したインク溶液を塗布し、これをセレン化するプロセスで得られた CZTS 薄膜においては、8.5% の変換効率を得られている²⁶⁾。混合インクを用いる方法では、原料の混合比を変えることで得られる CZTS 薄膜の組成を制御できるため、太陽電池デバイスとしての組成の最適化が簡便に行えたことが、高効率化を実現できた要因であると思われる。CIGS 太陽電池で紹介したヒドラジン溶液を利用したスピコート法を、CZTS の製膜に利用する研究も IBM 社の研究グループによって進められており、最近の報告では、変換効率が 12.7% に達している²⁷⁾。これは、上記の真空プロセスを含む CZTS 薄膜太陽電池の最高変換効率であり、CZTS 太陽電池のもつ高いポテンシャルが実証する結果であるといえよう。また、取扱いの難しいヒドラジンではなく、一般的な有機溶剤(ジメチルスルホキシド)を用いた原料溶液からのスピコート法を米国ワシントン大のグループによって検討されている。溶液中の原料金属の酸化状態を制御することで高品質な CZTS 薄膜が得られ、これをベースとする太陽電池において変換効率 8.3% を報告している²⁸⁾。

筆者らは、電気化学めっき法を CZTS の作製に利用することに取組んでいる。Cu, Sn, Zn の各種原料金属を順に積層させたプリカーサ薄膜を、比較的低温で合金化したあとで高温硫化する手法で良質な CZTS 薄膜が得られ、現在のところ、8.0% の変換効率を得られている(図 5)²⁹⁾。また、上述のスプレー熱分解法による CZTS の製膜についても試みており、最高 6.5% の変換効率を得ている³⁰⁾。スプレー製膜および後段の硫化処理の際に(おそらく揮発により)損失される Sn を過剰にした原料溶液を利用することが、有意な太陽電池特性を有する CZTS 薄膜を作製するためのポイントであると考えている。

現状の CZTS 太陽電池の研究開発は、CIGS 太陽電池にお

図 5 電気めっき法で作製した CZTS 太陽電池の電流密度-電圧特性

ける知見やノウハウを元に進められているが、CZTS のバルク物性やヘテロ接合界面の構造など明らかになっていない点も多く、デバイス作製においては、最適組成比などの経験的なパラメータと、CIGS 太陽電池で利用される材料(裏面 Mo 電極、バッファ層など)が用いられる。変換効率を既存の太陽電池のレベルまで向上させるには、バルクおよび界面物性を評価、解明して、これらの基礎科学に基づいたデバイス設計を行う必要がある。

4. おわりに

本稿では、CIGS および CZTS 薄膜型太陽電池における各種非真空プロセスによる作製について紹介した。変換効率は従来の真空法で作製されたものにはまだ追いついていないが、最近の活発な研究および技術開発によって、薄膜クオリティがかなり向上してきていることがわかりいただけたと思う。CIGS 太陽電池に関しては、製膜条件のさらなるポリッシュアップやロール・ツー・ロール等の連続製膜技術の開発などの今後の進展によって実用化も十分に期待される。また、CZTS 太陽電池は、CIGS に相当する変換効率の実現が急務であり、そのための基礎科学的な理解と低コスト非真空プロセス技術開発の双方の面から研究を進めていくことが、今後重要であると考えられる。

謝 辞

本稿記載の一部は、NEDO の先導的産業創出事業の委託研究および JST 研究成果最適化支援プログラム(A-STEP)の助成研究として実施したものである。

(Received February 12, 2015)

文 献

- 1) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith ; *Science*, **338**, 643 (2012).
- 2) D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antos, R. E. Marburger ; *Phys. Rev.*, **96**, 533 (1954).
- 3) <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=864426>
- 4) <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110207-2/index.html>
- 5) M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov ; *Thin Solid*

- Films*, **338**, 125 (1999).
- 6) P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla ; *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**, 894 (2011).
 - 7) C. Eberspacher, C. Fredric, J. Pauls, K. Serra ; *Thin Solid Films*, **387**, 18 (2001).
 - 8) T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada, M. Konagai ; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 2593 (2006).
 - 9) V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio ; *Thin Solid Films*, **431/432**, 53 (2003).
 - 10) D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. Jay Chey, V. Deline, A. G. Schrott ; *Adv. Mater.*, **20**, 3657 (2008).
 - 11) W. Liu, D. B. Mitzi, M. Yuan, A. J. Kellock, S. J. Chey, O. Gunawan ; *Chem. Mater.*, **22**, 1010 (2010).
 - 12) T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, D. B. Mitzi ; *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**, 82 (2013).
 - 13) D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sixx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec ; *Sol. Energy*, **77**, 725 (2004).
 - 14) S. Ikeda, R. Kamai, S. M. Lee, T. Yagi, T. Harada, M. Matsumura ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1446 (2011).
 - 15) S. M. Babu, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner ; *J. Cryst. Growth*, **275**, 1241 (2005).
 - 16) S. M. Lee, S. Ikeda, T. Yagi, T. Harada, A. Ennaoui, M. Matsumura ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6662 (2011).
 - 17) S. M. Lee, S. Ikeda, Y. Otsuka, T. Harada, M. Matsumura ; *Electrochim. Acta*, **79**, 189 (2012).
 - 18) C. Broussillou, M. Andrieux, M. Herbst-Ghysel, M. Jeandin, J. JaimeFerrer, S. Bodnar, E. Morin ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, S13 (2011).
 - 19) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **67**, 159 (2001).
 - 20) S. Ikeda, M. Nonogaki, W. Septina, G. Gunawan, T. Harada, M. Matsumura ; *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 1849 (2013).
 - 21) W. Septina, M. Kurihara, S. Ikeda, Y. Nakajima, T. Hirano, Y. Kawasaki, T. Harada, M. Matsumura ; Proc. of the 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto (2014).
 - 22) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro ; *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
 - 23) H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto ; *Proc. of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 39th*, 16-21 June 2013. Tampa, FL.
 - 24) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha ; *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**, 72 (2013).
 - 25) Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, R. Agrawal ; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17384 (2010).
 - 26) Y. Cao, M. S. Denny, Jr., J. V. Caspar, W. E. Farneth, Q. Guo, A. S. Ionkin, L. K. Johnson, M. Lu, I. Malajovich, D. Radu, H. D. Rosenfeld, K. R. Choudhury, W. Wu ; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15644 (2012).
 - 27) J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D. B. Mitzi ; *Adv. Mater.*, **26**, 7427 (2014).
 - 28) H. Xin, J. K. Katahara, I. L. Braly, H. W. Hillhouse ; *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301823 (2014).
 - 29) F. Jiang, S. Ikeda, T. Harada, M. Matsumura ; *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301381 (2014).
 - 30) N. T. Hiep, W. Septina, T. Harada, S. Ikeda, M. Matsumura ; Proc. of the 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto (2014).