

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6455915号
(P6455915)

(45) 発行日 平成31年1月23日(2019.1.23)

(24) 登録日 平成30年12月28日(2018.12.28)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 31/0352 (2006.01)	HO 1 L 31/04 3 4 2 A
HO 1 L 31/072 (2012.01)	HO 1 L 31/04 3 4 2 B
	HO 1 L 31/06 4 0 0

請求項の数 1 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-175843 (P2014-175843)</p> <p>(22) 出願日 平成26年8月29日 (2014. 8. 29)</p> <p>(65) 公開番号 特開2016-51785 (P2016-51785A)</p> <p>(43) 公開日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)</p> <p>審査請求日 平成29年7月11日 (2017. 7. 11)</p> <p>(出願人による申告) 平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (CREST) 研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面科学」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 504133110 国立大学法人電気通信大学 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1</p> <p>(74) 代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重</p> <p>(74) 代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦</p> <p>(72) 発明者 常 進 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内</p> <p>(72) 発明者 久家 佑輝 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光透過性を有する基板と、
 前記基板の光入射面とは反対側の面に形成される導電膜と、
 前記導電膜に積層される正孔ブロック層と、
 前記正孔ブロック層に積層される、pnヘテロ接合型の光電変換層と、
 前記光電変換層に積層される電極と
 を含み、
 前記光電変換層は、
 前記正孔ブロック層の光入射側とは反対側の面から前記光電変換層の厚さ方向に沿って 10
 伸延する複数のn型ロッドと、
 前記複数のn型ロッドの各々の側面及び先端面を被覆する被覆層と、
 前記複数のn型ロッド同士の間、及び、前記複数のn型ロッドと前記電極との間に形成
 されるp型量子ドット層とを有し、
 前記n型ロッドは、ZnO、In₂O₃、又はSnO₂製であり、
 前記被覆層は、TiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、ZnS、又はSiO₂製であり、
 前記p型量子ドット層は、PbS、PbSe、又はCuInS₂製であり、
 前記被覆層の厚さは、10nm以下である、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年深刻化している環境問題やエネルギー資源問題の解決策の一つとして、尽きることのない太陽光エネルギーを利用する太陽電池の開発が盛んに行われている。現在の太陽電池の主流はシリコン太陽電池であるが、原料供給や製造コストが高いなど様々な問題を抱えている。その中で安価かつ高効率な次世代太陽電池の候補としてpnヘテロ接合太陽電池が注目を集めている。この太陽電池は、半導体量子ドット(QD)と呼ばれるナノスケールの半導体を光吸収材料に用いることで、その特異な性質を利用しシリコン太陽電池を上回る変換効率の達成が期待されている(例えば、非特許文献1参照)。

10

【0003】

このような太陽電池は、n型半導体とp型半導体を電極で挟んだ構造を有する。n型半導体に酸化亜鉛(ZnO)や酸化チタン(TiO₂)などの酸化物半導体を用い、p型半導体として硫化鉛(PbS)、セレン化鉛(PbSe)量子ドットなどの16族原子を用いたカルコゲナイド量子ドットが用いられる。この太陽電池の性能を決定する上で、量子ドットの種類や大きさにより決定される吸収領域の選択、n型半導体の表面構造、それぞれの層の厚さが重要となっている。これまでの研究でn型半導体を平面膜ではなくZnOナノロッド(ナノワイヤー)を適用しpn界面の比表面積を増大させることで光電変換効率を向上させた報告がある(例えば、非特許文献2参照)。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】M. C. Hanna and A. J. Nozik, Jour. Appl. Phys. 100, 074510 (2006).

【非特許文献2】H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, T. Kinoshita, H. Segawa, Jour. Phys. Chem. Lett. 4, 2455 (2013)MIT News, David L. Chandler, MIT News Office, March 25, 2013

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかし、PbS量子ドットとZnOナノロッドとのpn接合を含むヘテロ接合型の太陽電池においては、pn接合の界面準位に電荷がトラップされ、電子と正孔の再結合による電荷損失が生じるため、十分な開放電圧が得られていない。

【0006】

このような界面準位による電荷のトラップは、主にZnOナノロッドの表面の酸素欠損等による欠陥(表面欠陥)が原因であると考えられる。また、このような表面欠陥は、ZnOの代替材料でナノロッドを作製した場合にも同様に生じ得るものであり、PbSの代替材料で量子ドットを作製した場合にも同様に生じ得る。

【0007】

このため、上述のようなヘテロ接合型の太陽電池のエネルギー変換効率を改善するには、n型のナノロッドの表面欠陥を低減することが必要である。

40

【0008】

そこで、効率を改善したヘテロ接合型の太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の実施の形態の太陽電池は、光透過性を有する基板と、前記基板の光入射面とは反対側の面に形成される導電膜と、前記導電膜に積層される正孔ブロック層と、前記正孔ブロック層に積層される、pnヘテロ接合型の光電変換層と、前記光電変換層に積層される電極とを含み、前記光電変換層は、前記正孔ブロック層の光入射側とは反対側の面から

50

前記光電変換層の厚さ方向に沿って伸延する複数のn型ロッドと、前記複数のn型ロッドの各々の側面及び先端面を被覆する被覆層と、前記複数のn型ロッド同士の間、及び、前記複数のn型ロッドと前記電極との間に形成されるp型量子ドット層とを有し、前記n型ロッドは、 ZnO 、 In_2O_3 、又は SnO_2 製であり、前記被覆層は、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnS 、又は SiO_2 製であり、前記p型量子ドット層は、 PbS 、 $PbSe$ 、又は $CuInS_2$ 製であり、前記被覆層の厚さは、 10nm 以下である。

【発明の効果】

【0010】

光電変換効率を改善したヘテロ接合型の太陽電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施の形態の太陽電池100を示す図である。

【図2】 ZnO ナノロッド140の表面に形成される被覆層150を示すTEM写真を示す図である。

【図3】蛍光強度スペクトル分布を示す図である。

【図4】電流電圧特性を示す図である。

【図5】電流電圧特性を示す図である。

【図6】開放電圧の減衰特性を示す図である。

【図7】暗電流特性を示す図である。

20

【図8】暗電流特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の太陽電池を適用した実施の形態について説明する。

【0013】

<実施の形態>

図1は、実施の形態の太陽電池100を示す図であり、(A)は斜視図、(B)は断面図である。

【0014】

太陽電池100は、n型のナノロッドとp型の量子ドットとを含む、いわゆるpnヘテロ接合型の太陽電池である。ここでは、一例としてn型のナノロッドとして ZnO ナノロッドを用い、p型の量子ドットとして PbS 量子ドットを用いる形態について説明する。

30

【0015】

太陽電池100は、基板110、導電膜120、正孔ブロック層130、 ZnO ナノロッド140、被覆層150、量子ドット層160、及び電極170を含む。図1(A)、(B)では、太陽光は太陽電池100の下面から入射する。

【0016】

基板110は、太陽電池100の光入射側に位置するため、太陽光を透過する透明な基板であればよい。基板100としては、例えば、ガラス基板、又は、ポリカーボネート等の樹脂製の基板を用いることができる。なお、図1(A)、(B)では基板110の下面が光入射面である。

40

【0017】

導電膜120は、基板110の光入射面とは反対側の面(図1(A)、(B)における上面)に形成される。導電膜120は、例えば、FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)、又は、ITO(Indium Tin Oxide)等の透明な薄膜状の導電膜を用いることができる。

【0018】

正孔ブロック層130は、導電膜120の光入射面とは反対側の面(図1(A)、(B)における上面)に形成される。正孔ブロック層130は、 ZnO ナノロッド140と量子ドット層160とで構成される光電変換層から導電膜120への正孔の流入を阻止する

50

ために設けられている。

【0019】

正孔ブロック層130は、一例として、ZnO（酸化亜鉛）で作製される。正孔ブロック層130は、例えば、導電膜120の上にスピンコート法によってZnOの原料溶液を塗布し、加熱処理を行うことによって作製することができる。加熱処理は、例えば、100～250程度で行えばよい。ここでは、150で行ってZnO膜を作製する。

【0020】

なお、ZnOの原料溶液としては、2-メトキシエタノール（ $C_3H_8O_2$ ）溶液中に酢酸亜鉛二水和物（ $Zn(OC_2H_5)_2 \cdot 2H_2O$ ）とエタノールアミン（ C_2H_7NO ）を溶解して、それぞれの濃度が10mMとなるように調整した混合溶液を用いた。

10

【0021】

ZnOナノロッド140は、正孔ブロック層130の光入射面とは反対側の面（図1（A）、（B）における上面）から、太陽電池100の厚さ方向に伸延するように形成される。ZnOナノロッド140は、量子ドット層160と光電変換層を構築する。ZnOナノロッド140は、光電変換層のn層である。

【0022】

ZnOナノロッド140は、例えば、純水中に硝酸亜鉛六水和物（ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）とヘキサメチレンテトラミン（ $C_6H_{12}N_4$ ）を溶解して、それぞれの濃度が25mMとなるように調整した混合水溶液を用い、基板110、導電膜120、及び正孔ブロック層130の積層体を、90に加熱した混合水溶液に含浸させた状態で数時間結晶成長させた後、電気炉で加熱処理を350ですることにより、正孔ブロック層130の表面に形成させることができる。

20

【0023】

ZnOナノロッド140は、正孔ブロック層130の上面から上方に伸延するようにロッド状（棒状）に成長する。ZnOナノロッド140の太さ、長さ、及び成長方向は、加熱温度や混合溶液の濃度等の作製条件によって変化するため、これらのパラメータを最適化して成長させればよい。

【0024】

また、図1（A）、（B）には、説明の便宜上、ZnOナノロッド140が正孔ブロック層130の上面に対して垂直な方向に伸延している状態を示すが、実際のZnOナノロッド140は、正孔ブロック層130の上面に対する垂直な方向に対して湾曲するように成長する場合がある。ここでは、このような成長方向を光電変換層の厚さに沿った方向と称す。

30

【0025】

なお、ここでは、ナノロッドと称すが、ナノワイヤーとして捉えることもできる。

【0026】

被覆層150は、ZnOナノロッド140の側面と先端面とを被覆するTiO₂（酸化チタン）膜である。被覆層150として用いるTiO₂膜は、例えば、原料としてヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（ $(NH_4)_2TiF_6$ ）、ホウ酸（ H_3BO_3 ）混合溶液を1mM～5mMの濃度で用いる。このとき濃度比1：1にて作製を行ったが、この濃度比は最適化して用いれば良い。基板110、導電膜120、及び正孔ブロック層130、ナノロッド140までを積層した基板をTiO₂の原料溶液に数秒から数分間室温下にて含浸させ、取り出した後、電気炉で加熱処理を250～450にて行うことにより作製することができる。含浸溶液温度や時間、電気炉の温度はここではそれぞれ10、5秒、350とした。なお、TiO₂膜は、気相薄膜形成法（ALD法等）で作製してもよい。

40

【0027】

量子ドット層160は、PbS（硫化鉛）で作製される。量子ドット層160は、ZnOナノロッド140と光電変換層を構築する。ZnOナノロッド140は、光電変換層のn層である。

50

【0028】

量子ドット層160は、多数のZnOナノロッド140同士の間を埋めるように、かつ、すべてのZnOナノロッド140の上方に位置するように形成される。量子ドット層160は、例えば、PbSを正孔ブロック層130の上面のZnOナノロッド140同士の間にはスピンコート法によって塗布し、さらにCTAB(Cetrimonium bromide)を滴下し、スピンコート法で均一化させて配位子交換を行い、さらにメタノール等のリンス溶液を滴下してスピンコート処理を行うことによって作製される。

【0029】

このような処理を複数回に分けて実施することにより、量子ドット層160を少しずつ厚くするように形成すればよい。最終的に得られる量子ドット層160の上面は、ZnOナノロッド140が表出することなく、PbSのみによって構成される。

10

【0030】

電極170は、量子ドット層160の上面に形成される。電極170は、例えば、金薄膜であり、光入射方向において最も奥に位置する。

【0031】

図2は、ZnOナノロッド140の表面に形成される被覆層150を示すTEM写真を示す図である。

【0032】

図2(A)には、被覆層150を形成する前の状態における、太さ(直径)34nmのZnOナノロッド140を示す。図2(A)にはZnOナノロッド140の表面が鮮明に写っており、ZnOの格子定数は、0.26nmである。

20

【0033】

図2(B)には、被覆層150を形成したZnOナノロッド140を示す。図2(B)のTiO₂膜による被覆層150は、図2(A)のZnOナノロッド140を、2.5mMのTiO₂の原料溶液で5秒間含浸処理した後、電気炉において350℃で加熱処理をすることによって作製された。

【0034】

図2(A)に比べると、ZnOナノロッド140の表面に分子が付着していることが分かる。これがTiO₂製の被覆層150である。ZnOナノロッド140の太さ(直径)が34nmに対し、約3nm~5nm程度のTiO₂膜をZnOナノロッド140の側面及び先端面に形成できることが確認できた。

30

【0035】

次に、被覆層150の作製条件の異なる複数の太陽電池100を作製し、蛍光強度スペクトル分布、電流電圧特性、開放電圧の減衰特性を測定した。被覆層150の作製条件は、溶液の濃度と処理時間を複数種類用意した。また、比較用に被覆層150を作製しない太陽電池も作製した。

【0036】

ここでは、1.0mM、1.5mM、5.0mM、12.5mMの濃度のTiO₂の原料溶液に5秒間の含浸処理を行って被覆層150を作製した太陽電池100をZnO@1.0mM TiO₂、ZnO@2.5mM TiO₂、ZnO@5.0mM TiO₂、ZnO@12.5mM TiO₂と記す。

40

【0037】

また、25.0mMの濃度のTiO₂の原料溶液に、20秒、1分、2分の含浸処理を行って被覆層150を作製した太陽電池100をZnO@25.0mM TiO₂/20s、ZnO@25.0mM TiO₂/1min、ZnO@25.0mM TiO₂/2minと記す。

【0038】

被覆層150の膜厚は、TiO₂の原料溶液に含浸する処理時間が長いほど厚くなり、また、原料溶液濃度が濃くなるほど厚くなると考えられる。このため、ここでは、上述のように原料溶液濃度と処理時間を変えることにより、被覆層150の膜厚が異なる複数の

50

太陽電池 100 の性能を比較する。

【0039】

なお、被覆層 150 を含まない比較用の太陽電池を *Without TiO₂* と表す。

【0040】

図 3 は、蛍光強度スペクトル分布を示す図である。横軸は波長 (nm)、縦軸は蛍光強度 (a.u.) である。

【0041】

被覆層 150 を含まない比較用の太陽電池 *Without TiO₂* と、ZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂ の太陽電池 100 とを比べると、被覆層 150 を含まない *Without TiO₂* の蛍光強度が 600 nm 前後の波長帯域で高いのに対して、ZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂ の太陽電池 100 では、この波長帯域における蛍光強度が約 75% 低減されている。この波長帯域は、ZnO の表面欠陥に由来する発光が生じる帯域である。

【0042】

このため、TiO₂ 製の被覆層 150 を形成することにより、ZnO ナノロッド 140 の表面における酸素欠損等による欠陥が埋められたものと考えられる。

【0043】

すなわち、酸素の格子欠陥が電子と正孔の再結合中心となって光励起キャリアが効率的に膜中を移動できていないことが解消され、太陽電池に適する n 型層を ZnO ナノロッド 140 と被覆層 150 で実現することができる。

【0044】

図 4 は、電流電圧特性を示す図である。また、表 1 は、図 4 に対応する TiO₂ の原料溶液濃度、処理時間、短絡電流 J_{sc} (mA/cm²)、開放電圧 V_{oc} (V)、FF (Fill Factor)、PCE (Power Conversion Efficiency) (%) を示す。なお、太陽電池 100 における被覆層 150 を作製するための処理時間は、すべて 5 秒である。

【0045】

【表 1】

TiO ₂ 原料溶液濃度	処理時間	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
なし	処理せず	28.7 ± 0.6	0.28 ± 0.02	0.43 ± 0.01	3.5 ± 0.15
1.0 mM	5 秒	26.5 ± 1.0	0.42 ± 0.05	0.46 ± 0.01	5.1 ± 0.15
2.5 mM		25.9 ± 0.7	0.42 ± 0.03	0.46 ± 0.01	5.1 ± 0.15
5.0 mM		26.3 ± 0.5	0.42 ± 0.01	0.45 ± 0.002	5.0 ± 0.1
12.5 mM		23.5 ± 1.0	0.42 ± 0.05	0.43 ± 0.01	4.1 ± 0.15

被覆層 150 を含まない比較用の太陽電池 *Without TiO₂* と、ZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂、Zn

O@12.5 mM TiO₂の太陽電池100とを比べると、次の通りであった。

【0046】

短絡電流J_{sc}については、被覆層150を含む太陽電池100の短絡電流J_{sc}(23.5±1.0 mA/cm²~26.5±1.0 mA/cm²)が、被覆層150を含まないWithout TiO₂の短絡電流J_{sc}(28.7±0.6 mA/cm²)よりも少し低いことが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度が12.5 mM以上になると、短絡電流J_{sc}が低下する傾向があることが分かった。

【0047】

また、開放電圧V_{oc}については、被覆層150を含む太陽電池100の開放電圧V_{oc}(0.42±0.01 V~±0.05 V)が、被覆層150を含まないWithout TiO₂(0.28±0.02 V)よりも少し高いことが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度による影響は比較的小さいことが分かった。

10

【0048】

FFについては、ZnO@12.5 mM TiO₂の太陽電池100(0.43±0.01)は、被覆層150を含まないWithout TiO₂(0.43±0.01)と等しいが、ZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂の太陽電池100のFF(0.45±0.002~±0.46±0.01)は、被覆層150を含まないWithout TiO₂(0.43±0.01)よりも少し高いことが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度が12.5 mM未満の場合に、FFが増大する傾向があることが分かった。

20

【0049】

以上より、PCEについては、被覆層150を含む太陽電池100(4.1±0.15%~5.1±0.15%)が、被覆層150を含まないWithout TiO₂(3.5±0.15%)よりも改善されていることが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度が12.5 mM未満の場合に、PCEが増大する傾向があることが分かった。

【0050】

このようなPCEの改善は、主に、図4に示すように開放電圧が矢印のように向上したことによって得られたものと考えられる。

【0051】

図5は、電流電圧特性を示す図である。また、表2は、図5に対応するTiO₂の原料溶液濃度、処理時間、短絡電流J_{sc}(mA/cm²)、開放電圧V_{oc}(V)、FF(Fill Factor)、PCE(Power Conversion Efficiency)(%)を示す。

30

【0052】

【表2】

TiO ₂ 原料溶液 濃度	処理時間	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
25.0 mM	20 秒	20.3	0.42	0.43	3.7
25.0 mM	1 分	13.1	0.44	0.42	2.4
25.0 mM	2 分	6.16	0.44	0.39	1.0

40

ZnO@25.0 mM TiO₂ / 20 s、ZnO@25.0 mM TiO₂ / 1 min、ZnO@25.0 mM TiO₂ / 2 minの太陽電池100は、短絡電流J_{sc}が2

50

0.3 mA/cm²、13.1 mA/cm²、6.16 mA/cm²であり、図4及び表1に示す太陽電池100の短絡電流J_{sc}(23.5 ± 1.0 mA/cm² ~ 26.5 ± 1.0 mA/cm²)よりも少し低下することが分かった。この傾向は、TiO₂の原料溶液濃度が増大するにつれて顕著になった。

【0053】

また、開放電圧V_{oc}については、ZnO@25.0 mM TiO₂/20 s、ZnO@25.0 mM TiO₂/1 min、ZnO@25.0 mM TiO₂/2 minの太陽電池100では、0.42 V、0.44 V、0.44 Vであり、図4及び表1に示す被覆層150を含まないWithout TiO₂(0.28 ± 0.02 V)よりも改善され、太陽電池100の開放電圧V_{oc}(0.42 ± 0.01 V ~ ± 0.05 V)と略等しいか、やや上昇することが分かった。

10

【0054】

FFについては、ZnO@25.0 mM TiO₂/20 s、ZnO@25.0 mM TiO₂/1 min、ZnO@25.0 mM TiO₂/2 minの太陽電池100では、0.43、0.42、0.39であり、図4及び表1に示す被覆層150を含まないWithout TiO₂(0.43 ± 0.01)と略等しいレベルの値であり、太陽電池100のFF(0.45 ± 0.002 ~ ± 0.46 ± 0.01)に比べると、少し低下することが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度が増大するほど、この傾向は顕著になった。

【0055】

20

以上より、PCEについては、ZnO@25.0 mM TiO₂/20 s、ZnO@25.0 mM TiO₂/1 min、ZnO@25.0 mM TiO₂/2 minの太陽電池100では、3.7%、2.4%、1.0%であり、図4及び表1に示す太陽電池100のPCE(4.1 ± 0.15% ~ 5.1 ± 0.15%)に比べると、明らかに低下することが分かった。また、TiO₂の原料溶液濃度が増大するほど、この傾向は顕著であり、図5に矢印で示す通りである。

【0056】

以上より、被覆層150をZnOナノロッド140の表面に形成することにより、短絡電流J_{sc}と開放電圧V_{oc}が増大してFFが増大され、PCEが改善されることが分かった。

30

【0057】

また、電流値を稼ぐには、ZnO@25.0 mM TiO₂/20 s、ZnO@25.0 mM TiO₂/1 min、ZnO@25.0 mM TiO₂/2 minで得られる被覆層150の膜厚よりも、処理時間5秒でZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂、ZnO@12.5 mM TiO₂の濃度に設定して得られる被覆層150の膜厚の方が適していることが分かった。

【0058】

図6は、開放電圧の減衰特性を示す図である。この特性は、図4の電流電圧特性を得たZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂の太陽電池100と、Without TiO₂の比較用の太陽電池とについて、瞬間的に光照射を行い、その後光を遮断して暗室に放置することにより、開放電圧の減衰特性を測定した。

40

【0059】

測定開始から50ミリ秒が経過した時点で瞬間的に光照射を行うと、開放電圧が立ち上がり、光を遮断すると電圧が減衰する。

【0060】

被覆層150を含まないWithout TiO₂の比較用の太陽電池に比べて、ZnO@1.0 mM TiO₂、ZnO@2.5 mM TiO₂、ZnO@5.0 mM TiO₂の太陽電池100は、減衰が緩やかであり、特に、ZnO@5.0 mM TiO₂の太陽電池100が最も緩やかな減衰特性を示すことが分かった。

50

【0061】

また、電子の寿命を測定したところ、開放電圧が0.10Vの状態、Without TiO₂の比較用の太陽電池では1.5ミリ秒であるのに対して、ZnO@5.0mM TiO₂の太陽電池100では、85ミリ秒まで長寿命化されていることが分かった。

【0062】

これは、光を遮断して新たなキャリアが生成されなくなった状態で、電子がZnOナノロッド140の表面欠陥に捕らわれ難くなったためと考えられる。

【0063】

以上より、被覆層150の厚さは、上述の作製条件の中では、5.0mMのTiO₂の原料溶液を用いて、5秒間の含浸処理を行った場合が最良であることが分かった。5.0mMのTiO₂の原料溶液を用いて、5秒間の含浸処理を行った場合に得られる被覆層150の厚さは、約10nmである。従って、被覆層150の厚さは10nm以下であることが好ましい。

10

【0064】

図7は、暗電流特性を示す図である。図7に示す暗電流特性は、図4の電流電圧特性を得たZnO@1.0mM TiO₂、ZnO@2.5mM TiO₂、ZnO@5.0mM TiO₂、ZnO@12.5mM TiO₂の太陽電池100と、Without TiO₂の比較用の太陽電池とについて計測したものである。

【0065】

図7に示すように、太陽電池100の暗電流特性は、比較用の太陽電池の暗電流特性に比べて改善されており、閾値電圧が約0.2V増大している。

20

【0066】

図8は、暗電流特性を示す図である。図8に示す暗電流特性は、図5の電流電圧特性を得たZnO@25.0mM TiO₂/20s、ZnO@25.0mM TiO₂/1min、ZnO@25.0mM TiO₂/2minの太陽電池100について計測したものである。

【0067】

図8に示すように、太陽電池100の暗電流特性は、図7に示す比較用の太陽電池の暗電流特性に比べて改善されており、閾値電圧が0.2V以上増大している。

【0068】

図7及び図8より、実施の形態の太陽電池100は、ZnOナノロッド140の側面及び先端面に、TiO₂膜で実現される被覆層150を形成することにより、ZnOの表面における表面欠陥が埋められて、電子が表面欠陥にトラップされにくくすることができる。

30

【0069】

これにより、本実施の形態によれば、効率を改善したヘテロ接合型の太陽電池100を提供することができる。この太陽電池100は、n型層としてZnOナノロッド140を含み、p型層として量子ドット層160を含む、pnヘテロ接合型の太陽電池である。

【0070】

以上、実施の形態では、ZnOの表面欠陥をTiO₂薄膜コーティングにより減少させ、pnヘテロ接合型の太陽電池100の開放電圧を向上させることで、光電変換性能の向上を達成することができた。

40

【0071】

なお、以上では、ナノロッドとして、ZnOナノロッド140を用いる形態について説明した。しかしながら、ナノロッドはZnOに限られず、例えば、In₂O₃又はSnO₂で作製されていてもよい。この場合には、正孔ブロック層130も同一の材料で作製すればよい。

【0072】

また、以上では、被覆層150がTiO₂製である形態について説明した。しかしながら、被覆層150は、例えば、Y₂O₃、Al₂O₃、ZnS、又はSiO₂で作製され

50

ていてもよい。

【0073】

また、以上では、量子ドット層160がPbS製である形態について説明した。しかしながら、量子ドット層160は、PbSe又はCuInS₂で作製されていてもよい。

【0074】

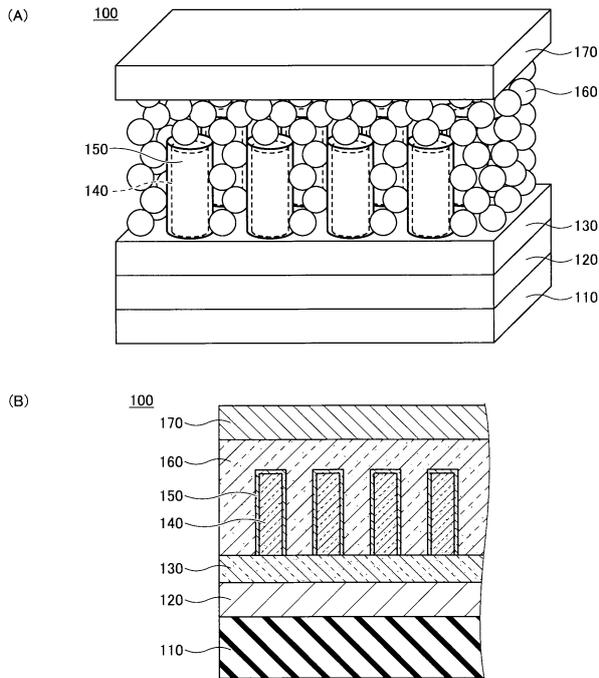
以上、本発明の例示的な実施の形態の太陽電池について説明したが、本発明は、具体的に開示された実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲から逸脱することなく、種々の変形や変更が可能である。

【符号の説明】

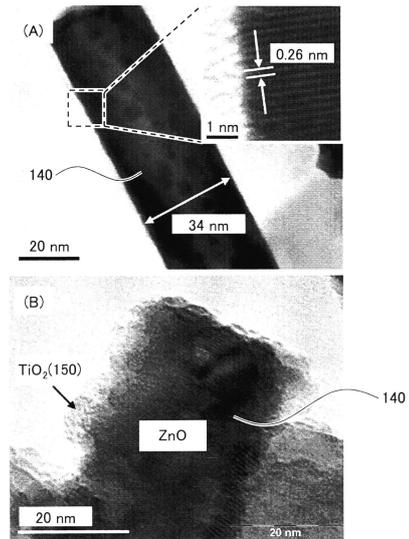
【0075】

- 100 太陽電池
- 110 基板
- 120 導電膜
- 130 正孔ブロック層
- 140 ZnOナノロッド
- 150 被覆層
- 160 量子ドット層
- 170 電極

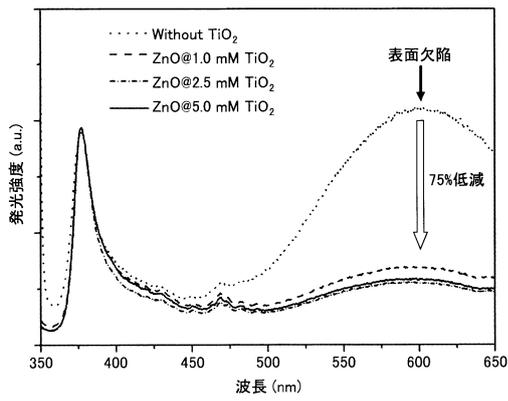
【図1】



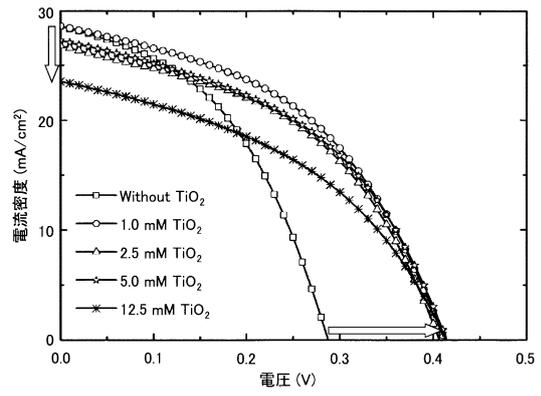
【図2】



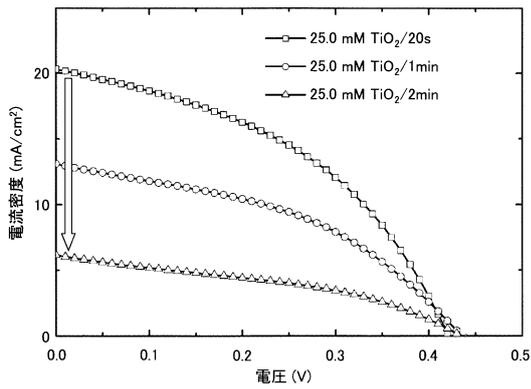
【 図 3 】



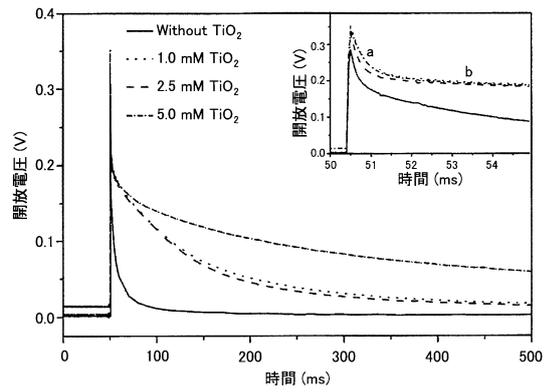
【 図 4 】



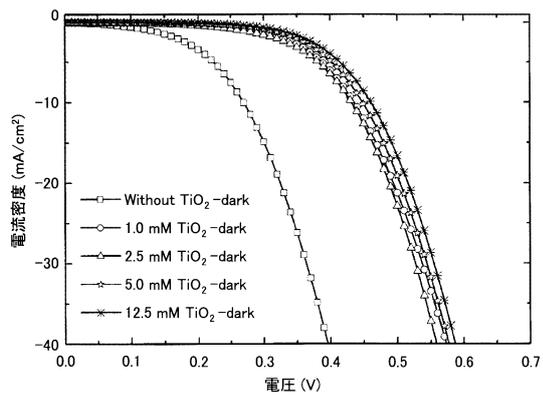
【 図 5 】



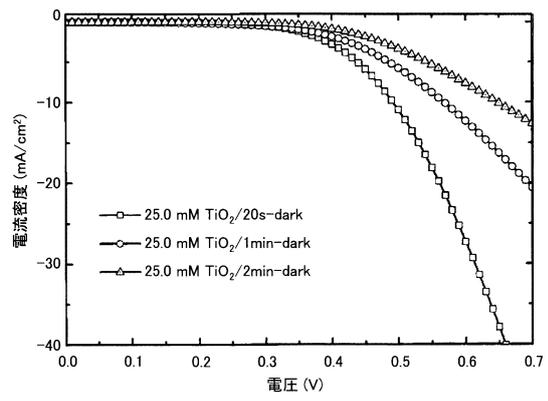
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 沈 青

東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

(72)発明者 豊田 太郎

東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

審査官 加藤 昌伸

(56)参考文献 特表2009-537994(JP,A)

特表2006-501690(JP,A)

特開2009-298689(JP,A)

特表平10-502490(JP,A)

特表2011-511464(JP,A)

特開2011-135058(JP,A)

米国特許出願公開第2013/0327385(US,A1)

特開2007-142386(JP,A)

特表2012-521660(JP,A)

特表2009-532851(JP,A)

米国特許出願公開第2012/0031490(US,A1)

特開2010-056497(JP,A)

特表2010-525597(JP,A)

Haibin Wang et al., PbS-Quantum-Dot-Based Heterojunction Solar cells Utilizing ZnO Nanowires for High External Quantum Efficiency in the Near-Infrared Region, The Journal of Physical Chemistry Letters, 米国, American Chemical Society, 2013年 7月10日, 2013 4 (15), Page. 2455-2460, URL, <https://doi.org/10.1021/jz40122991>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02

H01L 31/0216 - 31/0224

H01L 31/0236

H01L 31/0248 - 31/0256

H01L 31/0352 - 31/036

H01L 31/0392 - 31/078

H01L 31/18

H01L 51/42 - 51/48

H02S 10/00 - 10/40

H02S 30/00 - 99/00