

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Fabrication of nanostructured ZnO films by electrochemical deposition for hybrid solar cell application  
(電解析出によるナノ構造酸化亜鉛薄膜の作製とハイブリッド太陽電池への応用)

氏 名 Damasco Ty Jennifer Torres

(論文内容の要旨)

近年、材料特性と安定性に優れた無機ナノ構造と低コストで溶液プロセスが可能な有機半導体材料を組み合わせたハイブリッド太陽電池が注目されている。中でも無機ナノ構造材料として、低温合成が可能で環境負荷が低く高い電子輸送・正孔ブロッキング特性をもつ酸化亜鉛 (ZnO) が広く利用されている。ZnO を用いたハイブリッド太陽電池の性能向上には、ナノロッドアレイ構造を導入して有機層との境界面積を増大させ効率のよいキャリア輸送路を形成することが重要である。そこで本研究では、塩素系電解質を用いた電解析出法による ZnO ナノロッド薄膜の構造制御を行うとともに、ZnO へのアルミニウム (Al) およびフラーレンの電気化学ドーピングが太陽電池特性に及ぼす影響を調べた。

まず、電解析出用基板として用いた ITO ガラス表面にゾル・ゲル法により ZnO シード層を塗布することにより、核形成速度が速くなり垂直に配向した直径 50 nm 程度のナノロッドアレイを形成できることを明らかにした。その際、KCl 電解質の濃度を低下させると、ZnO の成長端に吸着した Cl イオンによって面成長するフレーク状結晶の数とサイズが減少し、表面積の大きなナノロッドアレイ構造を形成できることを見出した。このように構造を最適化した ZnO ナノロッドアレイ上に、有機活性層として P3HT:PCBM 層をスピコートして作製したハイブリッド太陽電池において、2.9%の変換効率が得られた。

次に、ZnO の電導特性の向上を目的として、電解質溶液に  $\text{AlCl}_3$  を添加して電解析出を行い、Al 濃度を調整することにより Al ドープ ZnO ナノロッド構造が得られることを明らかにした。しかし、Al イオンがフレーク状の結晶成長を促進するため、未ドープの ZnO に比べて太陽電池特性が低下することがわかった。一方、電荷分離・輸送に影響する有機/無機界面の特性改善を目的として、電解質溶液に水溶性フラーレン (CPTA) を添加して電解析出を行った結果、フレーク状結晶の成長がなく高い光透過性をもつ良質な ZnO ナノロッド構造が得られることを見出した。この CPTA ドープ ZnO を用いて作製した太陽電池は、未ドープの ZnO に比べて短絡光電流が向上することがわかった。

以上のように、本研究では電解析出法を用いることにより ZnO のナノ構造を制御できるだけでなく、種々の電気化学ドーピングを簡便に行うことが可能となり、本法がハイブリッド太陽電池の性能向上にとって有用であることを示した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、材料特性と安定性に優れた無機ナノ構造と低コストで溶液プロセスが可能な有機半導体材料を組み合わせたハイブリッド太陽電池への応用を目的として、低温合成が可能で環境負荷が低く高い電子輸送・正孔ブロッキング性をもつ酸化亜鉛 (ZnO) のナノ構造薄膜の作製について研究したものである。ハイブリッド太陽電池の性能向上には、有機/無機層の境界面積を増大させ効率のよいキャリア輸送路を形成することが重要であるが、本研究では、塩素系電解質を用いた電解析出法により ZnO ナノロードアレイ薄膜の構造制御を行っている。また、ZnO の電導特性の向上を目的として、ZnO 膜へのアルミニウム (Al) およびフラーレンの電気化学ドーピングが太陽電池特性に及ぼす影響を調べている。

第 1 章では、研究背景、ZnO とハイブリッド太陽電池に関する概説および研究の目的について述べている。

第 2 章では、電解析出用基板として用いた ITO ガラス表面にゾル・ゲル法により ZnO シード層を塗布することにより、核形成速度が速くなり垂直に配向した直径 50 nm 程度のナノロードアレイを形成できることを明らかにしている。その際、KCl 電解質の濃度を低下させると、ZnO の成長端に吸着した Cl<sup>-</sup> イオンによって面成長するフレーク状結晶の数とサイズが減少し、表面積の大きなナノロードアレイ構造を形成できることを見出している。このように構造を最適化した ZnO ナノロードアレイ上に、有機活性層として P3HT:PCBM 層をスピコートして作製したハイブリッド太陽電池において、2.9%の変換効率が得られている。

第 3 章では、ZnO の電導特性の向上を目的として、電解質溶液に AlCl<sub>3</sub> を添加して電解析出を行い、Al 濃度を調整することにより Al ドープ ZnO ナノロード構造が得られることを明らかにしている。しかし、Al イオンがフレーク状の結晶成長を促進するため、未ドープの ZnO に比べて太陽電池特性が低下すると結論づけている。

第 4 章では、電荷分離・輸送に影響する有機/無機界面の特性改善を目的として、電解質溶液に水溶性フラーレン (CPTA) を添加して電解析出を行った結果、フレーク状結晶の成長がなく高い光透過性をもつ良質な ZnO ナノロード構造が得られることを見出している。この CPTA ドープ ZnO を用いて作製した太陽電池は、未ドープの ZnO に比べて短絡光電流が向上することを示している。

以上のように本論文では、電解析出法を用いることにより ZnO のナノ構造を制御できるだけでなく、種々の電気化学ドーピングを簡便に行うことが可能となり、本法がハイブリッド太陽電池の性能向上にとって有用であることを示しており、学術的に意義がある。よって、審査委員一同は、本論文が博士 (工学) 論文として価値あるものと認めた。