



(21)申請案號：108131671

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*H01L31/0352(2006.01)**H01L51/44 (2006.01)**H01L51/46 (2006.01)*

(30)優先權：2018/11/19

世界智慧財產權組織

PCT/JP2018/042655

(71)申請人：日商花王股份有限公司(日本) KAO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：細川浩司 HOSOKAWA, HIROJI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 54 頁

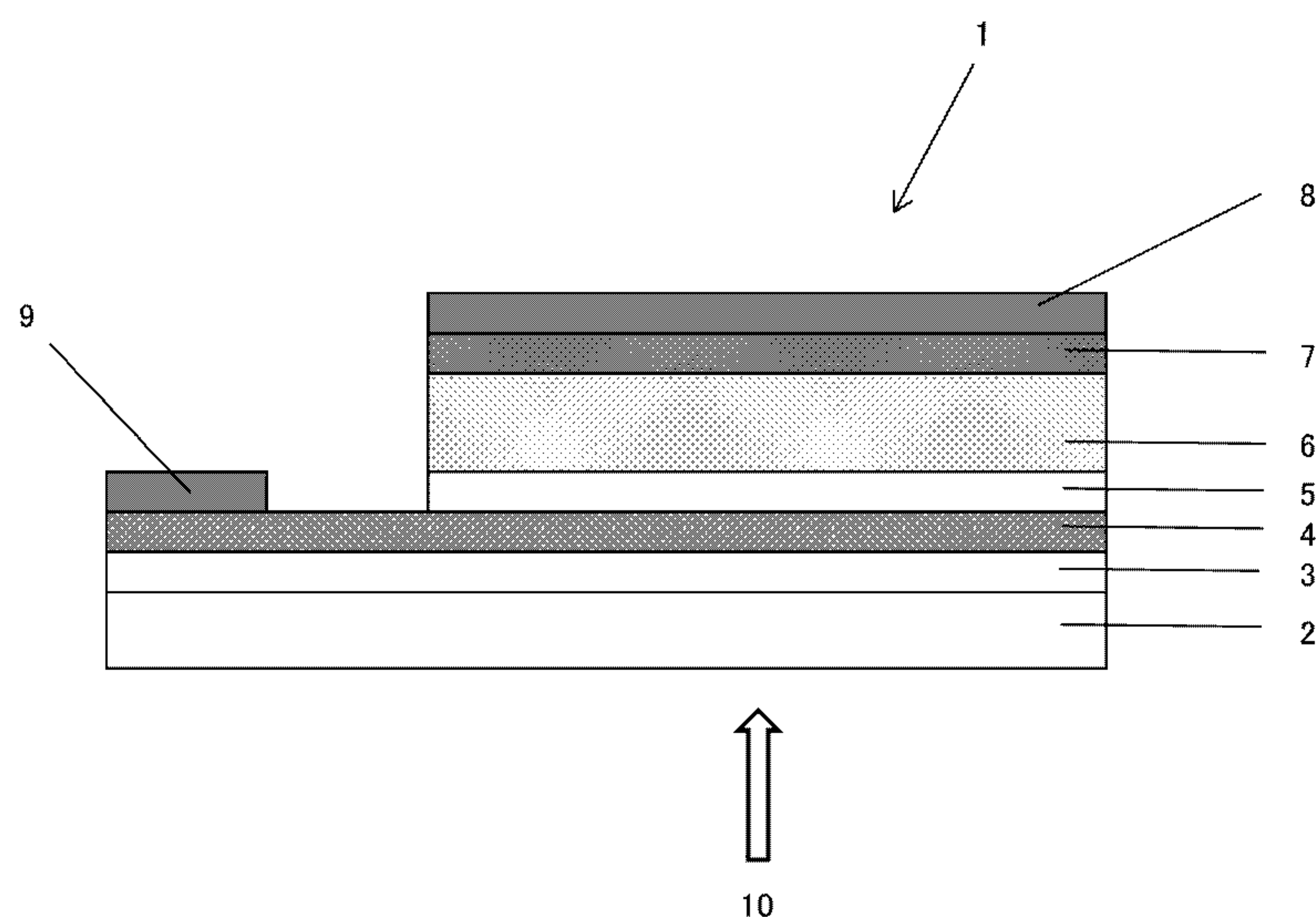
(54)名稱

光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池

(57)摘要

本發明係關於一種用以形成光電轉換效率優異之光電轉換元件及太陽能電池之光吸收層、具有該光吸收層之光電轉換元件及太陽能電池。本發明之光吸收層含有鈣鈦礦化合物與量子點，上述量子點之圓形度為 0.50 ~ 0.92。根據本發明，於含有鈣鈦礦化合物與量子點之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池中，藉由控制量子點之粒子形狀、利用具有特定能階之化合物被覆量子點表面或將該等技術加以組合，可獲得光電轉換效率優異之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:光電轉換元件

2:透明基板

3:透明導電層

4:阻擋層

5:多孔質層

6:光吸收層

7:電洞傳輸層

8:電極(正極)

9:電極(負極)

10:光

202032806

【發明摘要】

【中文發明名稱】

光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池

【中文】

本發明係關於一種用以形成光電轉換效率優異之光電轉換元件及太陽能電池之光吸收層、具有該光吸收層之光電轉換元件及太陽能電池。本發明之光吸收層含有鈣鈦礦化合物與量子點，上述量子點之圓形度為0.50～0.92。根據本發明，於含有鈣鈦礦化合物與量子點之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池中，藉由控制量子點之粒子形狀、利用具有特定能階之化合物被覆量子點表面或將該等技術加以組合，可獲得光電轉換效率優異之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 光電轉換元件
- 2 透明基板
- 3 透明導電層
- 4 阻擋層
- 5 多孔質層
- 6 光吸收層
- 7 電洞傳輸層
- 8 電極(正極)
- 9 電極(負極)
- 10 光

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種光吸收層、具有該光吸收層之光電轉換元件、及具有該光電轉換元件之太陽能電池。

【先前技術】

【0002】

將光能變成電能之光電轉換元件被用於太陽能電池、光感測器、影印機等。尤其是就環境、能量問題之觀點而言，利用作為無竭盡之綠色能量之太陽光之光電轉換元件(太陽能電池)受到關注。

【0003】

一般之矽太陽能電池因利用超高純度之矽、藉由高真空下之磊晶結晶成長等「乾式製程」而製造等而無法期待成本大幅降低。因此，藉由塗佈製程等「濕式製程」而製造之太陽能電池作為利用低成本而獲得之第二代太陽能電池受到期待。

【0004】

作為可藉由「濕式製程」製造之第二代太陽能電池，有量子點太陽能電池。所謂量子點，係粒徑約為20 nm以下之無機奈米粒子，藉由量子尺寸效應之表現而顯示出與塊體不同之物性。例如，已知隨著量子點之粒徑之減少，帶隙能量增大(吸收波長短波長化)，報告有將粒徑約為3 nm且帶隙能量約為1.2 eV之硫化鉛(PbS)量子點用於量子點太陽能電池(ACS

Nano 2014, 8, 614-622)。

【0005】

又，作為第二代太陽能電池之最有力候補，有報告有近年來光電轉換效率急增之鈣鈦礦太陽能電池。該鈣鈦礦太陽能電池例如具備將由甲基銨等陽離子與碘化鉛 (PbI_2) 等鹵化金屬鹽構成之鈣鈦礦化合物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 用於光吸收層之光電轉換元件 (J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051)。已知根據陽離子種類、鹵素元素、金屬元素等之組成而鈣鈦礦化合物之化學、物理特性變化。

【0006】

又，報告有為了表現出鈣鈦礦化合物不會進行光吸收之近紅外光區域之光電轉換而複合有吸收近紅外光之 PbS 量子點之鈣鈦礦太陽能電池 (WO2018/025445)。進而，報告有具有於鈣鈦礦化合物之基質中分散有 PbS 量子點之光吸收層之中間頻帶型太陽能電池 (日本專利第6343406號)。

【發明內容】

【0007】

本發明係關於一種用以形成光電轉換效率優異之光電轉換元件及太陽能電池之光吸收層、具有該光吸收層之光電轉換元件及太陽能電池。

【0008】

本發明者等人發現如下課題，即：當使量子點少量複合於鈣鈦礦化合物中時，光電轉換效率亦會降低。

【0009】

並且，本發明者等人發現，於使量子點複合於鈣鈦礦化合物中之情

形時，藉由控制量子點之粒子形狀、利用具有特定能階之化合物被覆量子點表面或將該等技術進行組合，光電轉換效率之降低得到抑制。

【0010】

即，本發明係關於一種光吸收層，其含有鈣鈦礦化合物及量子點，且上述量子點之圓形度為0.50～0.92。

【0011】

又，本發明係關於一種光吸收層，其含有：鈣鈦礦化合物；及量子點，其包含於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物。

【0012】

可藉由使用具有特定圓形度之量子點來抑制光電轉換效率之降低之原因雖不明確，但推定原因在於藉由包含量子點之分散液(塗佈液)之黏度變化，所獲得之光吸收層之膜質(被覆率)提高，鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活得到抑制。又，可藉由利用具有特定能階之化合物被覆量子點表面來抑制光電轉換效率之降低之原因雖不明確，但推定原因在於藉由於鈣鈦礦化合物與量子點之界面存在具有特定能階之化合物而該界面之能階變化，載子之熱失活得到抑制。

【0013】

根據本發明，於含有鈣鈦礦化合物與量子點之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池中，可藉由控制量子點之粒子形狀、利用具有特定能階之化合物被覆量子點表面或將該等技術進行組合而獲得光電轉換效率優異之光吸收層、光電轉換元件、及太陽能電池。

【圖式簡單說明】**【0014】**

圖1係表示本發明之光電轉換元件之構造之一例之概略剖視圖。

圖2係實施例1中使用之量子點之STEM(*Scanning transmission electron microscopy*，掃描透射電子顯微鏡)(Z對比度)像。

【實施方式】**【0015】****<光吸收層>**

本發明之光吸收層含有鈣鈦礦化合物與量子點作為光吸收劑。再者，本發明之光吸收層亦可於無損本發明之效果之範圍內含有上述以外之光吸收劑。

【0016】

上述鈣鈦礦化合物係具有鈣鈦礦型結晶結構之化合物，可無特別限制地使用公知者，但就提高耐久性(耐濕性)及光電轉換效率之觀點而言，較佳為使用具有1.5 eV以上且4.0 eV以下之帶隙能量者。鈣鈦礦化合物可單獨使用1種，亦可將帶隙能量不同之2種以上併用。

【0017】

上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量就提高光電轉換效率(電壓)之觀點而言，較佳為2.0 eV以上，更佳為2.1 eV以上，進而較佳為2.2 eV以上，就提高光電轉換效率(電流)之觀點而言，較佳為3.6 eV以下，更佳為3.0 eV以下，進而較佳為2.4 eV以下。再者，鈣鈦礦化合物及量子點之帶隙能量可根據利用下述實施例所記載之方法於25℃下所測得之吸收光譜求出。將與根據吸收光譜而求出之帶隙能量對應之波長稱為吸收端波長。

【0018】

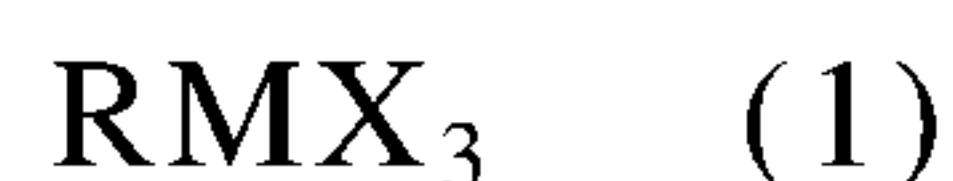
上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階就提高鈣鈦礦之電子擷取效率從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為2.0 eV vs. vacuum以上，更佳為3.0 eV vs. vacuum以上，進而較佳為3.3 eV vs. vacuum以上，就提高電壓從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為5.0 eV vs. vacuum以下，更佳為4.0 eV vs. vacuum以下，進而較佳為3.5 eV vs. vacuum以下。

【0019】

上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階就提高電壓從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為4.0 eV vs. vacuum以上，更佳為5.0 eV vs. vacuum以上，進而較佳為5.6 eV vs. vacuum以上，就提高鈣鈦礦之電洞擷取效率從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為7.0 eV vs. vacuum以下，更佳為6.0 eV vs. vacuum以下，進而較佳為5.8 eV vs. vacuum以下。

【0020】

上述鈣鈦礦化合物較佳為選自下述通式(1)所表示之化合物及下述通式(2)所表示之化合物中之1種以上，就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，更佳為下述通式(1)所表示之化合物。

【0021】

(式中，R為一價陽離子，M為二價金屬陽離子，X為鹵素陰離子)

【0022】

(式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地為一價陽離子，M為二價金屬陽離

子，X為鹵素陰離子，n為1以上且10以下之整數)

【0023】

上述R為一價陽離子，例如可列舉週期表第一族元素之陽離子、及有機陽離子。作為週期表第一族元素之陽離子，例如可列舉： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、及 Cs^+ 。作為有機陽離子，例如可列舉：可具有取代基之銨離子、及可具有取代基之鏽離子。取代基並無特別限制。作為可具有取代基之銨離子，例如可列舉：烷基銨離子、甲脒鏽離子及芳基銨離子；就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為選自烷基銨離子及甲脒鏽離子中之1種以上，更佳為選自單烷基銨離子及甲脒鏽離子中之1種以上，進而較佳為選自甲基銨離子、乙基銨離子、丁基銨離子及甲脒鏽離子中之1種以上，進而更佳為甲基銨離子。

【0024】

上述 R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地為一價陽離子， R^1 、 R^2 、及 R^3 之任一者或全部可以相同。例如，可列舉週期表第一族元素之陽離子、及有機陽離子。作為週期表第一族元素之陽離子，例如可列舉： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、及 Cs^+ 。作為有機陽離子，例如可列舉：可具有取代基之銨離子、及可具有取代基之鏽離子。取代基並無特別限制。作為可具有取代基之銨離子，例如可列舉：烷基銨離子、甲脒鏽離子及芳基銨離子；就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為選自烷基銨離子及甲脒鏽離子中之1種以上，更佳為單烷基銨離子，進而較佳為選自由甲基銨離子、乙基銨離子、丁基銨離子、己基銨離子、辛基銨離子、癸基銨離子、十二烷基銨離子、十四烷基銨離子、十六烷基銨離子、及十八烷基銨離子中之1種以上。

【0025】

上述 n 為1以上且10以下之整數，就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為1以上且4以下。

【0026】

上述 M 為二價金屬陽離子，例如可列舉： Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Y^{2+} 、及 Eu^{2+} 等。上述 M 就耐久性(耐濕性)及光電轉換效率優異之觀點而言，較佳為 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 或 Ge^{2+} ，更佳為 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ，進而較佳為 Pb^{2+} 。

【0027】

上述 X 為鹵素陰離子，例如可列舉：氟陰離子、氯陰離子、溴陰離子、及碘陰離子。為了獲得具有目標帶隙能量之鈣鈦礦化合物，上述 X 較佳為氟陰離子、氯陰離子或溴陰離子，更佳為氯陰離子或溴陰離子，進而較佳為溴陰離子。

【0028】

作為具有1.5 eV以上且4.0 eV以下之帶隙能量之上述通式(1)所表示之化合物，例如可列舉： $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbBrI_2$ 、 $CH_3NH_3PbBr_2I$ 、 $CH_3NH_3SnCl_3$ 、 $CH_3NH_3SnBr_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$ 、 $CH(=NH)NH_3PbCl_3$ 、 $CH(=NH)NH_3PbBr_3$ 、及 $CH(=NH)NH_3PbI_3$ 等。該等之中，就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH(=NH)NH_3PbBr_3$ ，更佳為 $CH_3NH_3PbBr_3$ 。

【0029】

作為具有1.5 eV以上且4.0 eV以下之帶隙能量之上述通式(2)所表示之化合物，例如可列舉： $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 、 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ 、 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 、 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ 、 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2PbI_4$ 、

$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 、 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 、
 $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 、 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 、
 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 、 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ 、
 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ 、 $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ 、
 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ 、 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ 、
 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ 、 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbBr_4$ 、 $(C_8H_{17}NH_3)_2PbBr_4$ 、
 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbBr_4$ 、 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ 、
 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ 、 $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ 、
 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ 、 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ 、
 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 、 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 、
 $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 、 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 、
 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 、 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Cl_{10}$ 、
 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Cl_{10}$ 、 $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Cl_{10}$ 、
 $(C_{10}H_{21}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Cl_{10}$ 、及 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Cl_{10}$ 等。

【0030】

上述鈣鈦礦化合物例如可如下所述由鈣鈦礦化合物之前驅物製造。
作為鈣鈦礦化合物之前驅物，例如於鈣鈦礦化合物為上述通式(1)所表示之化合物之情形時，可列舉MX₂所表示之化合物與RX所表示之化合物之組合。又，於鈣鈦礦化合物為上述通式(2)所表示之化合物之情形時，可列舉MX₂所表示之化合物與選自R¹X所表示之化合物、R²X所表示之化合物及R³X所表示之化合物中之1種以上之組合。

【0031】

光吸收層之鈣鈦礦化合物例如可藉由元素分析、紅外(IR)光譜、拉曼

光譜、核磁共振(NMR)光譜、X射線繞射圖案、吸收光譜、發光光譜、電子顯微鏡觀察、及電子束繞射等常規方法鑑定。

【0032】

所謂上述量子點，係粒徑約為20 nm以下之具有結晶結構之無機奈米粒子，藉由量子尺寸效應之表現而顯示出與塊體不同之物性。

【0033】

於本發明中，就提高光吸收層之成膜性(膜均勻性)、抑制光電轉換效率之降低之觀點而言，使用圓形度為0.50~0.92之量子點。就上述觀點、製造容易性之觀點、及經濟性之觀點而言，量子點之圓形度較佳為0.60以上，更佳為0.65以上，較佳為0.90以下，更佳為0.80以下。再者，量子點之圓形度可利用下述實施例所記載之方法算出。

【0034】

就填補上述鈣鈦礦化合物不具有之帶隙能量而提高近紅外光區域之光電轉換效率之觀點而言，上述量子點較佳為使用具有0.2 eV以上且未達上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量之帶隙能量者。量子點可單獨使用1種，亦可將帶隙能量不同之2種以上併用。再者，於使用帶隙能量不同之2種以上之鈣鈦礦化合物之情形時，量子點之帶隙能量之上述上限「未達鈣鈦礦化合物之帶隙能量之帶隙能量」係未達2種以上之鈣鈦礦化合物所具有之帶隙能量之最大值之帶隙能量。以下，只要未特別說明，則量子點之較佳態樣係於光吸收層與其原料中共通之較佳態樣。

【0035】

上述量子點(或下述核殼量子點)之帶隙能量就提高光電轉換效率(電壓)之觀點而言，較佳為0.5 eV以上，更佳為0.6 eV以上，進而較佳為0.7

eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，就提高光電轉換效率(電流)之觀點而言，較佳為1.0 eV以下，更佳為0.95 eV以下，進而較佳為0.9 eV以下，進而更佳為0.85 eV以下。

【0036】

關於上述量子點，例如只要藉由電子顯微鏡觀察、電子束繞射、及X射線繞射圖案等確定量子點之粒徑及種類，則亦可根據粒徑與帶隙能量之關係(例如，ACS Nano2014, 8, 6363-6371)算出帶隙能量。

【0037】

上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量與上述量子點之帶隙能量之差就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為1.0 eV以上，更佳為1.4 eV以上，進而較佳為1.45 eV以上，較佳為2.0 eV以下，更佳為1.7 eV以下，進而較佳為1.5 eV以下。

【0038】

量子點之發光波峰能量就提高光電轉換效率(電壓)之觀點而言，於利用波長800 nm(能量1.55 eV)之光激發光吸收層時，較佳為0.2 eV以上，更佳為0.4 eV以上，進而較佳為0.6 eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，就提高光電轉換效率(電流)之觀點而言，較佳為1.4 eV以下，更佳為1.2 eV以下，進而較佳為1.0 eV以下，進而更佳為0.95 eV以下。

【0039】

量子點之發光波峰能量與鈣鈦礦化合物之帶隙能量之差就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.4 eV以上，更佳為0.8 eV，進而較佳為1.2 eV以上，進而更佳為1.4 eV以上，較佳為3.4 eV以下，更佳為2.5 eV以下，進而較佳為2.0 eV以下，進而更佳為1.5 eV以下。

【0040】

量子點之發光波峰能量與量子點之帶隙能量之差就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.01 eV以上，更佳為0.03 eV，進而較佳為0.05 eV以上，較佳為0.3 eV以下，更佳為0.2 eV以下，進而較佳為0.1 eV以下。

【0041】

再者，量子點之發光波峰能量如下述實施例所記載，例如可作為利用波長800 nm(能量1.55 eV)之光激發光吸收層時之發光光譜之波峰波長(波峰能量)而求出。

【0042】

上述量子點之粒徑就提高穩定性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為3 nm以上，就提高成膜性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。上述量子點之粒徑可藉由XRD(X射線繞射)之微晶直徑解析或穿透式電子顯微鏡觀察等常規方法測定。

【0043】

作為具有上述帶隙能量之量子點，例如可列舉：金屬氧化物、金屬硫屬化物(例如硫化物、硒化物、及碲化物等)；具體而言，可列舉：PbS、PbSe、PbTe、CdS、CdSe、CdTe、Sb₂S₃、Bi₂S₃、Ag₂S、Ag₂Se、Ag₂Te、Au₂S、Au₂Se、Au₂Te、Cu₂S、Cu₂Se、Cu₂Te、Fe₂S、Fe₂Se、Fe₂Te、In₂S₃、SnS、SnSe、SnTe、CuInS₂、CuInSe₂、CuInTe₂、EuS、EuSe、及EuTe等。上述量子點就耐久性(耐氧化性)及光電轉換效率優異之觀點而言，較佳為包含Pb元素，更佳為包含PbS或

PbSe，進而較佳為包含PbS。又，為了增大鈣鈦礦化合物與量子點之相互作用，構成鈣鈦礦化合物之金屬與構成量子點之金屬較佳為相同金屬。

【0044】

上述量子點就光吸收層及分散液中之分散性、製造容易性、成本、優異之性能表現等觀點而言，較佳為亦可包含選自有機配位基及鹵素元素中之1種以上。

【0045】

作為有機配位基，例如可列舉：含羧基之化合物、含胺基之化合物、含硫醇基之化合物、及含膦基之化合物等。

【0046】

作為含羧基之化合物，例如可列舉：油酸、硬脂酸、棕櫚酸、肉豆蔻酸、月桂酸、及癸酸等。

【0047】

作為含胺基之化合物，例如可列舉：油胺、硬脂胺、棕櫚胺、肉豆蔻胺、月桂胺、辛基胺(caprylamine)、辛胺、己胺、及丁胺等。

【0048】

作為含硫醇基之化合物，例如可列舉：乙硫醇、乙二硫醇、苯硫醇、苯二硫醇、癸硫醇、癸二硫醇、及巰基丙酸等。

【0049】

作為含膦基之化合物，例如可列舉：三辛基膦、及三丁基膦等。

【0050】

上述有機配位基就量子點之製造容易性、分散穩定性、通用性、成本、優異之性能表現等觀點而言，較佳為含羧基之化合物或含胺基之化合

物，更佳為含羧基之化合物，進而較佳為長鏈脂肪酸，進而更佳為油酸。

【0051】

於量子點中包含較佳之有機配位基之情形時，於製造光吸收層時用作原料之量子點中，相對於構成量子點之金屬元素(於量子點為下文中敘述之核殼量子點之情形時，為構成核之金屬元素)之有機配位基之莫耳比就於製造光吸收層時促進有機配位基與鈣鈦礦化合物之前驅物之配位基交換之觀點而言，較佳為0.1以上，更佳為0.3以上，進而較佳為0.5以上，就提高光吸收層中或分散液中之量子點之分散性之觀點而言，較佳為2.0以下，更佳為1.5以下，進而較佳為1.3以下。

【0052】

光吸收層之量子點例如可藉由元素分析、紅外(IR)光譜、拉曼光譜、核磁共振(NMR)光譜、X射線繞射圖案、吸收光譜、發光光譜、小角度X射線散射、電子顯微鏡觀察、及電子束繞射等常規方法鑑定。

【0053】

作為上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之較佳之組合，就兼顧耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為包含相同金屬元素之化合物之組合，例如可列舉： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbS 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbSe 、 $\text{CH}(\text{=NH})\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbS 、 $\text{CH}(\text{=NH})\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbSe 等；更佳為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbS 之組合。

【0054】

上述圓形度為0.50～0.92之量子點例如可藉由如下方法等獲得：使結晶成長中之反應溫度或原料添加速度等急遽變化而使量子點之結晶成長速度變化之方法；藉由使特異性地相互作用之配位基於結晶成長中僅於量子

點之特定結晶面共存而僅使特定結晶面優先結晶成長之方法；及使與量子點核不同之化合物附著、結合於量子點核表面而使量子點成為核殼結構之方法；較佳為使量子點成為核殼結構之方法。

【0055】

作為構成具有核殼結構之量子點(以下，稱為核殼量子點)之核之化合物，與上述量子點之材料同樣地，例如可列舉：金屬氧化物、金屬硫屬化合物(例如硫化物、硒化物、及碲化物等)；具體而言，可列舉： PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 Ag_2S 、 Ag_2Se 、 Ag_2Te 、 Au_2S 、 Au_2Se 、 Au_2Te 、 Cu_2S 、 Cu_2Se 、 Cu_2Te 、 Fe_2S 、 Fe_2Se 、 Fe_2Te 、 In_2S_3 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 、 CuInTe_2 、 EuS 、 EuSe 、及 EuTe 等。構成核殼量子點之核之化合物就耐久性(耐氧化性)及光電轉換效率優異之觀點而言，較佳為包含 Pb 元素，更佳為包含 PbS 或 PbSe ，進而較佳為包含 PbS 。又，為了增大鈣鈦礦化合物與核殼量子點之相互作用，構成鈣鈦礦化合物之金屬元素與構成核殼量子點之核之金屬元素較佳為相同金屬元素。

【0056】

核殼量子點之核之粒徑就提高穩定性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為2.5 nm以上，就提高成膜性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。核殼量子點之核之粒徑可藉由XRD(X射線繞射)之微晶直徑解析或穿透式電子顯微鏡觀察等常規方法進行測定。

【0057】

核殼量子點之核之帶隙能量就提高光電轉換效率(電壓)之觀點而言，

較佳為0.5 eV以上，更佳為0.6 eV以上，進而較佳為0.7 eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，就提高光電轉換效率(電流)之觀點而言，較佳為1.0 eV以下，更佳為0.95 eV以下，進而較佳為0.9 eV以下，進而更佳為0.85 eV以下。

【0058】

核殼量子點之核就於光吸收層中形成中間頻帶而提高兩階段光吸收之量子效率之觀點而言，較佳為含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為正能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為負能階具有價帶上端之化合物。上述化合物就上述觀點而言，於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.3 eV以上、進而較佳為0.5 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為0.8 eV以下、進而較佳為0.65 eV以下之正能階具有傳導帶下端。又，上述化合物就上述觀點而言，於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.3 eV以上、較佳為1.0 eV以下、更佳為0.6 eV以下之負能階具有價帶上端。

【0059】

作為構成核殼量子點之殼之化合物，例如可列舉：構成上述核殼量子點之核之化合物、上述鈣鈦礦化合物、ZnS、ZnSe、InGaAs、InGaN、GaSb、及GaP等。構成核殼量子點之殼之化合物就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為包含與構成核殼量子點之核之金屬元素不同之金屬元素，更佳為包含Zn元素，進而較佳為包含ZnS及/或ZnSe，進而更佳為包含ZnS。又，就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，構成鈣鈦礦化合物之金屬元素與構成核殼量子點之殼之金屬元素較佳為不同金屬元

素。

【0060】

核殼量子點之殼之帶隙能量就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為2.0 eV以上，更佳為3.0 eV以上，進而較佳為4.0 eV以上，較佳為5.0 eV以下。

【0061】

核殼量子點之殼就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物。上述化合物就上述觀點而言，於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.2 eV以上、進而較佳為0.3 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為1.0 eV以下、進而較佳為0.5 eV以下之負能階具有傳導帶下端。又，上述化合物就上述觀點而言，於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.5 eV以上、進而較佳為1.0 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為1.8 eV以下、進而較佳為1.5 eV以下之正能階具有價帶上端。

【0062】

核殼量子點之殼之厚度就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，平均較佳為0.1 nm以上，更佳為0.3 nm以上，就使載子擴散長度增大而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為4 nm以下，更佳為1 nm以下，進而較佳為0.6 nm以下。

【0063】

核殼量子點之殼之層數就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而

提高光電轉換效率之觀點而言，平均較佳為0.1以上，更佳為0.2以上，進而較佳為1以上，就使載子擴散長度增大而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下。再者，核殼量子點之殼之厚度及層數可利用實施例所記載之方法求出平均厚度及平均層數。又，未達1之層數意指相對於核之表面積之殼之被覆比率。

【0064】

核殼量子點之構成殼之金屬元素相對於構成核之金屬元素之原子比(殼/核)就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.1以上，更佳為1以上，就使載子擴散長度增大而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下。

【0065】

核殼量子點之殼之質量相對於核之質量之質量比(殼/核)就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.01以上，更佳為0.05以上，進而較佳為0.1以上，就使載子擴散長度增大而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為5以下，更佳為2以下，進而較佳為1以下。

【0066】

核殼量子點之粒徑就提高穩定性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為3 nm以上，就提高成膜性及光電轉換效率之觀點而言，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。核殼量子點之粒徑可藉由XRD(X射線繞射)之微晶直徑解析或穿透式電子顯微鏡觀察等常規方法進行測定。

【0067】

核殼量子點之製造方法並無特別限制，例如可列舉SILAR(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction，連續離子層吸附反應)法。具體而言，可藉由將包含構成殼之化合物之陽離子之溶液與包含構成殼之化合物之陰離子之溶液交替地添加至包含核之溶液中而製造核殼量子點。核殼量子點之圓形度、殼厚度、及殼層數可藉由適當調整原料組成、溶劑、反應溫度、反應濃度、反應時間、原料添加時間、及原料添加時序等而調整為目標範圍。

【0068】

上述光吸收層中之上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之含有比率並無特別限制，量子點相對於鈣鈦礦化合物與量子點之合計含量之含有比率(量子點之複合量)就提高耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，進而較佳為0.10質量%以上，進而更佳為0.15質量%以上，就提高成膜性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下，進而較佳為6質量%以下。

【0069】

上述光吸收層中之上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之「核」之含有比率並無特別限制，量子點之「核」相對於鈣鈦礦化合物與量子點之合計含量之含有比率就提高耐久性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，進而較佳為0.10質量%以上，進而更佳為0.12質量%以上，就提高成膜性與光電轉換效率之觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下，進而較佳為6質量%以下。

【0070】

上述光吸收層之500 nm下之外部量子效率(EQE)源自鈣鈦礦化合物之光吸收。光吸收層之500 nm下之EQE就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為25%以上，更佳為30%以上，進而較佳為40%以上。

【0071】

存在上述光吸收層之500 nm下之外部量子效率(EQE)與不包含量子點之鈣鈦礦化合物單獨相比較低之情形。相對於鈣鈦礦化合物單獨之光吸收層之500 nm之EQE的上述光吸收層之EQE比就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.5以上，更佳為0.7以上，進而較佳為0.9以上。

【0072】

光吸收層之厚度並無特別限制，就增大光吸收而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為30 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為80 nm以上，進而更佳為100 nm以上，就相同觀點而言，較佳為1000 nm以下，更佳為800 nm以下，進而較佳為600 nm以下，進而更佳為500 nm以下。再者，光吸收層之厚度可利用膜剖面之電子顯微鏡觀察等測定方法進行測定。

【0073】

光吸收層對多孔質層之被覆率就提高光電轉換效率(電流)之觀點而言，較佳為10%以上，更佳為20%以上，進而較佳為30%以上，進而更佳為40%以上，進而更佳為50%以上，100%以下。再者，光吸收層對多孔質層之被覆率可利用下述實施例所記載之方法進行測定。

【0074】

光吸收層中之量子點(QD)相對於鈣鈦礦化合物(P)之吸光度比(QD/P)就提高光電轉換效率(電壓)之觀點而言，較佳為0.3以下，更佳為0.2以

下，進而較佳為0.1以下，進而更佳為0。再者，光吸收層中之吸光度比(QD/P)根據利用下述實施例所記載之方法測得之光吸收層之吸收光譜，係至少1種量子點之吸光度之最大值相對於至少1種鈣鈦礦化合物之吸光度之比率。此處，至少1種量子點之吸光度與至少1種鈣鈦礦化合物之吸光度可分別作為單獨對其等進行測定之情形時之吸收波峰位置上之吸光度而獲得。

【0075】

光吸收層中之鈣鈦礦化合物(P)之波峰吸光度就使光吸收量增大而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為0.1以上，更佳為0.3以上，進而較佳為0.5以上，就提高光激發載子之擷取效率而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為2以下，更佳為1以下，進而較佳為0.7以下。

【0076】

光吸收層中之鈣鈦礦發光壽命就抑制鈣鈦礦化合物表面之載子熱失活從而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為1 ns以上，更佳為1.5 ns以上，就提高兩階段光吸收效率而提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為100 ns以下，更佳為10 ns以下，進而較佳為6 ns以下。

【0077】

光吸收層之鈣鈦礦化合物之微晶直徑就提高光電轉換效率之觀點而言，較佳為10 nm以上，更佳為20 nm以上，進而較佳為40 nm以上，就相同觀點而言，較佳為1000 nm以下。再者，光吸收層之100 nm以下之範圍之微晶直徑可利用下述實施例所記載之方法進行測定。又，超過100 nm之範圍之微晶直徑無法利用下述實施例所記載之方法等進行測定，但不會超過光吸收層之厚度。

【0078】**<光電轉換元件>**

本發明之光電轉換元件具有上述光吸收層。於本發明之光電轉換元件中，上述光吸收層以外之構成並無特別限制，可應用公知之光電轉換元件之構成。又，本發明之光電轉換元件除上述光吸收層以外可利用公知之方法製造。

【0079】

以下，基於圖1對本發明之光電轉換元件之構成與製造方法進行說明，但圖1僅為一例，並不限定於圖1所示之態樣。

【0080】

圖1係表示本發明之光電轉換元件之構造之一例之概略剖視圖。光電轉換元件1具有透明基板2、透明導電層3、阻擋層4、多孔質層5、光吸收層6、及電洞傳輸層7依序積層而成之結構。光10入射側之透明電極基板係由透明基板2與透明導電層3構成，透明導電層3接合於成為用以與外部電路電性連接之端子之電極(負極)9。又，電洞傳輸層7接合於成為用以與外部電路電性連接之端子之電極(正極)8。

【0081】

作為透明基板2之材料，只要具有強度、耐久性、光透過性即可，可使用合成樹脂及玻璃等。作為合成樹脂，例如可列舉：聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜等熱塑性樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酯、聚碳酸酯、聚烯烴、聚醯亞胺、及氟樹脂等。就強度、耐久性、成本等觀點而言，較佳為使用玻璃基板。

【0082】

作為透明導電層3之材料，例如可列舉：添加錫之氧化銦(ITO)、添加氟之氧化錫(FTO)、氧化錫(SnO_2)、銦鋅氧化物(IZO)、氧化鋅(ZnO)、及具有較高之導電性之高分子材料等。作為高分子材料，例如可列舉：聚乙炔系、聚吡咯系、聚噻吩系、聚苯乙炔系高分子材料。又，作為透明導電層3之材料，亦可使用具有較高之導電性之碳系薄膜。作為透明導電層3之形成方法，可列舉：濺鍍法、蒸鍍法、及塗佈分散物之方法等。

【0083】

作為阻擋層4之材料，例如可列舉：氧化鈦、氧化鋁、氧化矽、氧化鋯、氧化鎢、氧化錫、及氧化鋅等。作為阻擋層4之形成方法，可列舉：將上述材料直接濺鍍於透明導電層3之方法、及噴霧熱裂解法等。又，可列舉如下方法，即：於透明導電層3上塗佈將上述材料溶解於溶劑中而成之溶液或溶解有作為金屬氧化物之前驅物之金屬氫氧化物之溶液，並進行乾燥，視需要焙燒。作為塗佈方法，可列舉：凹版塗佈法、棒式塗佈法、印刷法、噴霧法、旋轉塗佈法、浸漬法、及模嘴塗佈法等。

【0084】

多孔質層5係具有於其表面擔載光吸收層6之功能之層。於太陽能電池中，為了提高光吸收效率，較佳為增大受光部分之表面積。藉由設置多孔質層5，可增大受光部分之表面積。

【0085】

作為多孔質層5之材料，例如可列舉：金屬氧化物、金屬硫屬化合物(例如硫化物、及硒化物等)、具有鈣鈦礦型結晶結構之化合物(其中，上述光吸收劑除外)、氧化矽(例如二氧化矽及沸石)、及奈米碳管(包含奈米碳線及奈米碳桿等)等。

【0086】

作為金屬氧化物，例如可列舉：鈦、錫、鋅、鎢、鋳、鉛、鋁、
銻、銻、鉍、鎳、鈳、鈳、鋁、及鉍之氧化物等；作為金屬硫屬化物，例
如可列舉：硫化鋅、硒化鋅、硫化鎢、及硒化鎢等。

【0087】

作為具有鈣鈦礦型結晶結構之化合物，例如可列舉：鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鋯酸鋇、錫酸鋇、鋯酸鉛、鋯英石酸鋇、鉭酸鋇、鉬酸鉀、鐵酸鉍、鈦酸鋇鋇、鈦酸鋇鏷、鈦酸鈣、鈦酸鈉、及鈦酸鉍等。

【0088】

多孔質層5之形成材料較佳為以微粒子之形式使用，更佳為以含有微粒子之分散物之形式使用。作為多孔質層5之形成方法，例如可列舉：濕式法、乾式法、其他方法(例如Chemical Review，第110卷，6595頁(2010年刊)所記載之方法)。於該等方法中，較佳為於阻擋層4之表面塗佈分散物(膏)後進行焙燒。藉由焙燒，可使微粒子彼此密接。作為塗佈方法，可列舉：凹版塗佈法、棒式塗佈法、印刷法、噴霧法、旋轉塗佈法、浸漬法、及模嘴塗佈法等。

【0089】

光吸收層6係上述本發明之光吸收層。光吸收層6之形成方法並無特別限制，例如可適當列舉如下所謂之藉由濕式製程之方法，即：製備包含上述鈣鈦礦化合物或其前驅物及上述量子點之分散液，將所製備之分散液塗佈於多孔質層5之表面並進行乾燥。

【0090】

於上述濕式製程中，包含鈣鈦礦化合物或其前驅物及上述量子點之

分散液就成膜性、成本、保存穩定性、優異之性能(例如光電轉換特性)表現之觀點而言，較佳為含有溶劑。作為溶劑，例如可列舉：酯類(甲酸甲酯、甲酸乙酯等)、酮類(γ -丁內酯、正甲基-2-吡咯啉酮、丙酮、二甲基酮、二異丁基酮等)、醚類(二乙醚、甲基-第三丁醚、二甲氧基甲烷、1,4-二噁烷、四氫呋喃等)、醇類(甲醇、乙醇、2-丙醇、第三丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、環己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等)、二醇醚(溶纖素)類、醯胺系溶劑(N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等)、腈系溶劑(甲腈、異丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等)、碳酸酯系(碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等)、鹵化烴(二氯甲烷、二氯甲烷、氯仿等)、烴、及二甲基亞碲等。

【0091】

上述分散液之溶劑就成膜性、成本、保存穩定性、優異之性能(例如光電轉換特性)表現之觀點而言，較佳為極性溶劑，更佳為選自酮類、醯胺系溶劑、及二甲基亞碲中之至少1種溶劑，進而較佳為醯胺系溶劑，進而更佳為N,N-二甲基甲醯胺。

【0092】

上述分散液中之上述鈣鈦礦化合物或其前驅物之金屬濃度就成膜性、成本、保存穩定性、優異之性能(例如光電轉換特性)表現之觀點而言，較佳為0.1 mol/L以上，更佳為0.2 mol/L以上，進而較佳為0.3 mol/L以上，較佳為1.5 mol/L以下，更佳為1.0 mol/L以下，進而較佳為0.5 mol/L以下。

【0093】

上述分散液中之上述量子點之固形物成分濃度就成膜性、成本、保

存穩定性、優異之性能(例如光電轉換特性)表現之觀點而言，較佳為0.1 mg/mL以上，更佳為0.5 mg/mL以上，進而較佳為1 mg/mL以上，較佳為100 mg/mL以下，更佳為50 mg/mL以下，進而較佳為30 mg/mL以下。

【0094】

上述分散液之製備方法並無特別限定。再者，具體製備方法基於實施例之記載。

【0095】

上述濕式製程中之塗佈方法並無特別限定，例如可列舉：凹版塗佈法、棒式塗佈法、印刷法、噴霧法、旋轉塗佈法、浸漬法、及模嘴塗佈法等。

【0096】

作為上述濕式製程中之乾燥方法，就製造容易性、成本、優異之性能(例如光電轉換特性)表現之觀點而言，例如可列舉：熱乾燥、氣流乾燥、真空乾燥等；較佳為熱乾燥。

【0097】

作為電洞傳輸層7之材料，例如可列舉：呋唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蔥衍生物、萸衍生物、脞衍生物、茛衍生物、矽氮烷衍生物、芳香族三級胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亞甲基系化合物、吡啶系化合物、酞菁系化合物、聚噻吩衍生物、聚吡咯衍生物、及聚對苯乙炔衍生物等。作為電洞傳輸層7之形成方法，例如可列舉：塗佈法、及真空蒸鍍法等。作為塗佈方法，例如可列舉：凹版塗佈法、棒式塗佈法、印刷法、噴霧法、旋轉塗佈法、浸漬法、及模嘴塗佈法等。

【0098】

作為電極(正極)8及電極(負極)9之材料，例如可列舉：鋁、金、銀、鉑等金屬；添加錫之氧化銦(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)、氧化鋅(ZnO)等導電性金屬氧化物；導電性高分子等有機系導電材料；碳管等碳系材料。作為電極(正極)8及電極(負極)9之形成方法，例如可列舉：真空蒸鍍法、濺鍍法、及塗佈法等。

【0099】**< 太陽能電池 >**

本發明之太陽能電池具有上述光電轉換元件。於本發明之太陽能電池中，上述光吸收層以外之構成並無特別限制，可應用公知之太陽能電池之構成。本發明之太陽能電池亦可為中間頻帶型太陽能電池。

【0100】

以下，示出本發明及本發明之較佳之實施態樣。

< 1 >

一種光吸收層，其含有鈣鈦礦化合物與量子點，且上述量子點之圓形度為0.50~0.92。

< 2 >

一種光吸收層，其含有：鈣鈦礦化合物、及包含於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物的量子點。

< 3 >

如< 1 > 或< 2 > 所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量較佳為1.5 eV以上，更佳為2.0 eV以上，進而較佳為2.1 eV以上，進

而更佳為2.2 eV以上，較佳為4.0 eV以下，更佳為3.6 eV以下，進而較佳為3.0 eV以下，進而更佳為2.4 eV以下。

< 4 >

如< 1 >至< 3 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階較佳為2.0 eV vs. vacuum以上，更佳為3.0 eV vs. vacuum以上，進而較佳為3.3 eV vs. vacuum以上，較佳為5.0 eV vs. vacuum以下，更佳為4.0 eV vs. vacuum以下，進而較佳為3.5 eV vs. vacuum以下。

< 5 >

如< 1 >至< 4 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階較佳為4.0 eV vs. vacuum以上，更佳為5.0 eV vs. vacuum以上，進而較佳為5.6 eV vs. vacuum以上，較佳為7.0 eV vs. vacuum以下，更佳為6.0 eV vs. vacuum以下，進而較佳為5.8 eV vs. vacuum以下。

< 6 >

如< 1 >或< 2 >所記載之光吸收層，其中較佳為上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量為1.5 eV以上且4.0 eV以下，上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階為2.0 eV vs. vacuum以上且5.0 eV vs. vacuum以下，上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階為4.0 eV vs. vacuum以上且7.0 eV vs. vacuum以下，

更佳為上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量為2.0 eV以上且3.6 eV以下，上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階為3.0 eV vs. vacuum以上且4.0 eV vs. vacuum以下，上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階為5.0 eV vs.

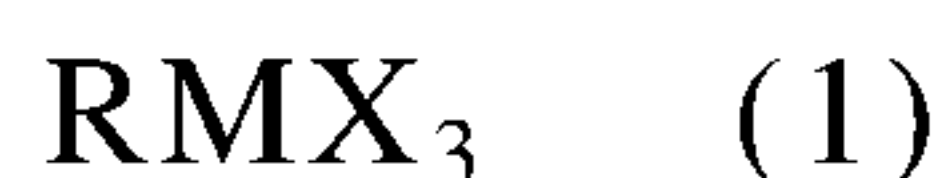
vacuum以上且6.0 eV vs. vacuum以下，

進而較佳為上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量為2.1 eV以上且3.0 eV以下，上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階為3.3 eV vs. vacuum以上且3.5 eV vs. vacuum以下，上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階為5.6 eV vs. vacuum以上且5.8 eV vs. vacuum以下，

進而更佳為上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量為2.2 eV以上且2.4 eV以下，上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端之能階為3.3 eV vs. vacuum以上且3.5 eV vs. vacuum以下，上述鈣鈦礦化合物之價帶上端之能階為5.6 eV vs. vacuum以上且5.8 eV vs. vacuum以下。

< 7 >

如< 1 >至< 6 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物係選自下述通式(1)所表示之化合物及下述通式(2)所表示之化合物中之1種以上，較佳為下述通式(1)所表示之化合物。



(式中，R為一價陽離子，M為二價金屬陽離子，X為鹵素陰離子)



(式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地為一價陽離子，M為二價金屬陽離子，X為鹵素陰離子，n為1以上且10以下之整數)

< 8 >

如< 7 >所記載之光吸收層，其中上述R較佳為選自烷基銨離子及甲脒鎗離子中之1種以上，更佳為選自單烷基銨離子及甲脒鎗離子中之1種以上，進而較佳為選自甲基銨離子、乙基銨離子、丁基銨離子及甲脒鎗離子中之1種以上，進而更佳為甲基銨離子。

< 9 >

如< 7 > 或< 8 > 所記載之光吸收層，其中上述 R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地較佳為選自烷基銨離子及甲脒鎘離子中之1種以上，更佳為單烷基銨離子，進而較佳為選自甲基銨離子、乙基銨離子、丁基銨離子、己基銨離子、辛基銨離子、癸基銨離子、十二烷基銨離子、十四烷基銨離子、十六烷基銨離子、及十八烷基銨離子中之1種以上。

< 10 >

如< 7 > 至< 9 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述n較佳為1以上且4以下。

< 11 >

如< 7 > 至< 10 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述M較佳為 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 或 Ge^{2+} ，更佳為 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ，進而較佳為 Pb^{2+} 。

< 12 >

如< 7 > 至< 11 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述X較佳為氟陰離子、氯陰離子或溴陰離子，更佳為氯陰離子或溴陰離子，進而較佳為溴陰離子。

< 13 >

如< 7 > 所記載之光吸收層，其中上述通式(1)所表示之化合物較佳為 $CH_3NH_3PbBr_3$ 及/或 $CH(=NH)NH_3PbBr_3$ ，更佳為 $CH_3NH_3PbBr_3$ 。

< 14 >

如< 1 > 至< 13 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物之微晶直徑較佳為10 nm以上，更佳為20 nm以上，進而較佳為40 nm以上，較佳為1000 nm以下。

< 15 >

如< 1 >至< 14 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點之圓形度較佳為0.60以上，更佳為0.65以上，較佳為0.90以下，更佳為0.80以下。

< 16 >

如< 1 >至< 15 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點之帶隙能量較佳為0.5 eV以上，更佳為0.6 eV以上，進而較佳為0.7 eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，較佳為1.0 eV以下，更佳為0.95 eV以下，進而較佳為0.9 eV以下，進而更佳為0.85 eV以下。

< 17 >

如< 1 >至< 16 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物之帶隙能量與上述量子點之帶隙能量之差較佳為1.0 eV以上，更佳為1.4 eV以上，進而較佳為1.45 eV以上，較佳為2.0 eV以下，更佳為1.7 eV以下，進而較佳為1.5 eV以下。

< 18 >

如< 1 >至< 17 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點之發光波峰能量於利用波長800 nm(能量1.55 eV)之光激發光吸收層時，較佳為0.2 eV以上，更佳為0.4 eV以上，進而較佳為0.6 eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，較佳為1.4 eV以下，更佳為1.2 eV以下，進而較佳為1.0 eV以下，進而更佳為0.95 eV以下。

< 19 >

如< 1 >至< 18 >中任一項所記載之光吸收層，其中量子點之發光波峰能量與鈣鈦礦化合物之帶隙能量之差較佳為0.4 eV以上，更佳為0.8

eV，進而較佳為1.2 eV以上，進而更佳為1.4 eV以上，較佳為3.4 eV以下，更佳為2.5 eV以下，進而較佳為2.0 eV以下，進而更佳為1.5 eV以下。

<20>

如<1>至<19>中任一項所記載之光吸收層，其中量子點之發光波峰能量與量子點之帶隙能量之差較佳為0.01 eV以上，更佳為0.03 eV，進而較佳為0.05 eV以上，較佳為0.3 eV以下，更佳為0.2 eV以下，進而較佳為0.1 eV以下。

<21>

如<1>至<20>中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點之粒徑較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為3 nm以上，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。

<22>

如<1>至<21>中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點較佳為包含Pb元素，更佳為包含PbS或PbSe，進而較佳為包含PbS。

<23>

如<1>至<22>中任一項所記載之光吸收層，其中構成上述鈣鈦礦化合物之金屬與構成上述量子點之金屬為相同金屬。

<24>

如<1>至<23>中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點較佳為包含選自有機配位基及鹵素元素中之1種以上。

<25>

如<24>所記載之光吸收層，其中上述有機配位基較佳為含羧基之

化合物或含胺基之化合物，更佳為含羧基之化合物，進而較佳為長鏈脂肪酸，進而更佳為油酸。

< 26 >

如< 1 >至< 25 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之組合較佳為包含相同金屬元素之化合物之組合，更佳為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 與 PbS 之組合。

< 27 >

如< 1 >至< 26 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點為具有核殼結構之核殼量子點。

< 28 >

如< 27 >所記載之光吸收層，其中構成上述核殼量子點之核之化合物較佳為包含 Pb 元素，更佳為包含 PbS 或 PbSe ，進而較佳為包含 PbS 。

< 29 >

如< 27 >或< 28 >所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之核含有包含與構成上述鈣鈦礦化合物之金屬元素為相同金屬元素之化合物。

< 30 >

如< 27 >至< 29 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之核之粒徑較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為2.5 nm以上，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。

< 31 >

如< 27 >至< 30 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之核之帶隙能量較佳為0.5 eV以上，更佳為0.6 eV以上，進而較佳為0.7 eV以上，進而更佳為0.8 eV以上，較佳為1.0 eV以下，更佳為0.95 eV

以下，進而較佳為0.9 eV以下，進而更佳為0.85 eV以下。

< 32 >

如< 27 >至< 31 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之核含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為正能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為負能階具有價帶上端之化合物。

< 33 >

如< 32 >所記載之光吸收層，其中上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.3 eV以上、進而較佳為0.5 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為0.8 eV以下、進而較佳為0.65 eV以下之正能階具有傳導帶下端。

< 34 >

如< 32 >或< 33 >所記載之光吸收層，其中上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.3 eV以上、較佳為1.0 eV以下、更佳為0.6 eV以下之負能階具有價帶上端。

< 35 >

如< 32 >所記載之光吸收層，其中較佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.1 eV以上且2.0 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.1 eV以上且1.0 eV以下之負能階具有價帶上端，

更佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.3 eV以上且0.8 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.3 eV以上且0.6 eV以下之負能階具有價帶上端，

進而較佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.5 eV以上且0.65 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.3 eV以上且0.6 eV以下之負能階具有價帶上端。

< 36 >

如< 27 >至< 35 >中任一項所記載之光吸收層，其中構成上述核殼量子點之殼之化合物較佳為包含與構成核殼量子點之核之金屬元素不同之金屬元素，更佳為包含Zn元素，進而較佳為包含ZnS及/或ZnSe，進而更佳為包含ZnS。

< 37 >

如< 27 >至< 36 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼含有包含與構成上述鈣鈦礦化合物之金屬元素不同之金屬元素的化合物。

< 38 >

如< 27 >至< 37 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼之帶隙能量較佳為2.0 eV以上，更佳為3.0 eV以上，進而較佳為4.0 eV以上，較佳為5.0 eV以下。

< 39 >

如< 27 >至< 38 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物。

< 40 >

如< 39 >所記載之光吸收層，其中上述化合物於距上述鈣鈦礦化合

物之傳導帶下端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.2 eV以上、進而較佳為0.3 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為1.0 eV以下、進而較佳為0.5 eV以下之負能階具有傳導帶下端。

< 41 >

如< 39 >或< 40 >所記載之光吸收層，其中上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端較佳為0.1 eV以上、更佳為0.5 eV以上、進而較佳為1.0 eV以上、較佳為2.0 eV以下、更佳為1.8 eV以下、進而較佳為1.5 eV以下之正能階具有價帶上端。

< 42 >

如< 39 >所記載之光吸收層，其中較佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.1 eV以上且2.0 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.1 eV以上且2.0 eV以下之正能階具有價帶上端，

更佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.2 eV以上且1.0 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.5 eV以上且1.8 eV以下之正能階具有價帶上端，

進而較佳為上述化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.3 eV以上且0.5 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端1.0 eV以上且1.5 eV以下之正能階具有價帶上端。

< 43 >

如< 27 >至< 31 >及< 36 >至< 38 >中任一項所記載之光吸收層，其中較佳為上述核殼量子點之核中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.1 eV以上且2.0 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距

上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.1 eV以上且1.0 eV以下之負能階具有價帶上端，且上述核殼量子點之殼中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.1 eV以上且2.0 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.1 eV以上且2.0 eV以下之正能階具有價帶上端，

更佳為上述核殼量子點之核中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.3 eV以上且0.8 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.3 eV以上且0.6 eV以下之負能階具有價帶上端，且上述核殼量子點之殼中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.2 eV以上且1.0 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.5 eV以上且1.8 eV以下之正能階具有價帶上端，

進而較佳為上述核殼量子點之核中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.5 eV以上且0.65 eV以下之正能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端0.3 eV以上且0.6 eV以下之負能階具有價帶上端，且上述核殼量子點之殼中所包含之化合物於距上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端0.3 eV以上且0.5 eV以下之負能階具有傳導帶下端，且於距上述鈣鈦礦化合物之價帶上端1.0 eV以上且1.5 eV以下之正能階具有價帶上端。

< 44 >

如< 27 >至< 43 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼之厚度平均較佳為0.1 nm以上，更佳為0.3 nm以上，較佳為4 nm以下，更佳為1 nm以下，進而較佳為0.6 nm以下。

< 45 >

如 < 27 > 至 < 44 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼之層數平均較佳為0.1以上，更佳為0.2以上，進而較佳為1以上，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下。

< 46 >

如 < 27 > 至 < 45 > 中任一項所記載之光吸收層，其中構成殼之金屬元素相對於構成上述核殼量子點之核之金屬元素之原子比(殼/核)較佳為0.1以上，更佳為1以上，較佳為5以下，更佳為3以下，進而較佳為2以下。

< 47 >

如 < 27 > 至 < 46 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之殼之質量相對於核之質量之質量比(殼/核)較佳為0.01以上，更佳為0.05以上，進而較佳為0.1以上，較佳為5以下，更佳為2以下，進而較佳為1以下。

< 48 >

如 < 27 > 至 < 47 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述核殼量子點之粒徑較佳為1 nm以上，更佳為2 nm以上，進而較佳為3 nm以上，較佳為20 nm以下，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。

< 49 >

如 < 1 > 至 < 48 > 中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點相對於上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之合計含量之含有比率(量子點之複合量)較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，進而較佳為0.10質量%以上，進而更佳為0.15質量%以上，較佳為10質量%以下，更佳為8質量%

%以下，進而較佳為6質量%以下。

< 50 >

如< 27 >至< 49 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述量子點之核相對於上述鈣鈦礦化合物與上述量子點之合計含量之含有比率較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，進而較佳為0.10質量%以上，進而更佳為0.12質量%以上，較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下，進而較佳為6質量%以下。

< 51 >

如< 1 >至< 50 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層之500 nm下之外部量子效率(EQE)較佳為25%以上，更佳為30%以上，進而較佳為40%以上。

< 52 >

如< 1 >至< 51 >中任一項所記載之光吸收層，其中相對於上述鈣鈦礦化合物單獨之光吸收層之500 nm之EQE的上述光吸收層之EQE比較佳為0.5以上，更佳為0.7以上，進而較佳為0.9以上。

< 53 >

如< 1 >至< 52 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層之厚度較佳為30 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為80 nm以上，進而更佳為100 nm以上，較佳為1000 nm以下，更佳為800 nm以下，進而較佳為600 nm以下，進而更佳為500 nm以下。

< 54 >

如< 1 >至< 53 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層對多孔質層之被覆率較佳為10%以上，更佳為20%以上，進而較佳為30%以

上，進而更佳為40%以上，進而更佳為50%以上，100%以下。

< 55 >

如< 1 >至< 54 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層中之量子點(QD)相對於鈣鈦礦化合物(P)之吸光度比(QD/P)較佳為0.3以下，更佳為0.2以下，進而較佳為0.1以下，進而更佳為0。

< 56 >

如< 1 >至< 55 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層中之鈣鈦礦化合物(P)之波峰吸光度較佳為0.1以上，更佳為0.3以上，進而較佳為0.5以上，較佳為2以下，更佳為1以下，進而較佳為0.7以下。

< 57 >

如< 1 >至< 56 >中任一項所記載之光吸收層，其中上述光吸收層中之鈣鈦礦發光壽命較佳為1 ns以上，更佳為1.5 ns以上，較佳為100 ns以下，更佳為10 ns以下，進而較佳為6 ns以下。

< 58 >

一種光電轉換元件，其具有如< 1 >至< 57 >中任一項所記載之光吸收層。

< 59 >

一種太陽能電池，其具有如< 58 >所記載之光電轉換元件。

[實施例]

【0101】

以下，對本發明基於實施例具體地進行說明。只要表中未特別示出，則各成分之含量表示質量%。又，評價、測定方法如以下所述。再者，只要未特別說明，則實施、測定係於25℃下進行。

【0102】**< I-V 曲線 >**

將氬氣燈白色光作為光源(Peccell Technologies股份有限公司製造，PEC-L01)，以相當於太陽光(AM1.5)之光強度(100 mW/cm^2)於光照射面積 0.0363 cm^2 (2 mm見方)之遮罩下，使用I-V特性測量裝置(Peccell Technologies股份有限公司製造，PECK2400-N)於掃描速度 0.1 V/sec (0.01 V 步進)、電壓設定後等待時間 50 msec 、測定累計時間 50 msec 、開始電壓 -0.1 V 、結束電壓 1.1 V 之條件下測定單元之I-V曲線。再者，利用Silicon Reference(BS-520、 0.5714 mA)進行光強度修正。根據I-V曲線求出短路電流密度(mA/cm^2)、開放電壓(V)、填充因數(FF)、及轉換效率(%)。

【0103】**< 外部量子效率 >**

外部量子效率(EQE)光譜係使用分光感度測定裝置(分光計器股份有限公司製造，CEP-2000MLR)，於光照射面積 0.0363 cm^2 之遮罩下，於 $300 \sim 1700 \text{ nm}$ 之波長範圍內利用直流法進行測定。求出源自鈣鈦礦化合物之光吸收之波長 500 nm 之EQE。再者，於源自鈣鈦礦化合物之光吸收之 500 nm 之EQE中，算出量子點複合單元之EQE相對於鈣鈦礦單獨單元之EQE之比。

【0104】**< 吸收光譜 >**

光吸收層之吸收光譜係對塗佈電洞傳輸劑之前之試樣使用UV-Vis分光光度計(島津製作所股份有限公司製造，SolidSpec-3700)，於掃描速度

中速、樣品間距1 nm、狹縫寬度20、檢測器單元積分球之條件下對300～1600 nm之範圍進行測定。利用FTO(Fluorine-doped tin oxide，摻氟氧化錫)基板(AGC Fabritech股份有限公司製造，25×25×1.8 mm)進行背景測定。光吸收層之量子點之吸光度相對於鈣鈦礦化合物之吸光度之比(QD/P)係1000 nm附近之量子點之波峰波長之吸光度除以鈣鈦礦化合物之波峰波長之吸光度所得之值。

量子點分散液之吸收光譜係對量子點固體0.1 mg/mL之濃度之甲苯分散液使用1 cm見方石英池以相同方式進行測定。

將橫軸：波長 λ 、縱軸：吸光度A之吸收光譜轉換成橫軸：能量 $h\nu$ 、縱軸： $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (α ：吸光係數)之光譜，對吸收之上升部分擬合直線，將該直線與基準線之交點設為帶隙能量。

【0105】

<發光光譜>

量子點分散液之發光光譜係對量子點固體0.1 mg/mL之濃度之甲苯分散液使用1 cm見方四面透明池，使用近紅外螢光分光計(堀場製作所股份有限公司製造，Fluorolog)，於激發波長800 nm、激發光狹縫寬度10 nm、發光狹縫寬度15 nm、吸入時間0.1 sec、累計2次平均、打開暗補償之條件下對850～1550 nm之範圍進行測定。

光吸收層之鈣鈦礦化合物之發光壽命係對在玻璃基板上以相同方式製作之光吸收層使用螢光壽命測定裝置(堀場製作所股份有限公司製造，Fluorolog-3、DeltaHub)，於半導體脈衝雷射光源(堀場製作所製造，DeltaDiode DD-485L、激發波長478 nm)、檢測波長540 nm、測定時間範圍0～100 ns之條件下進行測定。使用濾紙進行即時測定，使用解析軟

體(DAS6)進行3成分擬合，求出 τ_3 之壽命。

【0106】

＜光吸收層之膜厚、被覆率＞

光吸收層之膜厚、被覆率係對塗佈電洞傳輸劑之前之試樣使用電場放射型高分解能力掃描電子顯微鏡(FE-SEM，日立製作所股份有限公司製造，S-4800)並根據光吸收層之剖面、表面之SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)照片求出。被覆率係針對表面SEM照片(擴大倍率20000倍)，使用圖像解析軟體(Winroof)，利用工具筆指定光吸收層，根據光吸收層相對於總面積之面積比(面積率)算出。

【0107】

＜鈣鈦礦化合物之微晶直徑＞

光吸收層之鈣鈦礦化合物之微晶直徑係對塗佈電洞傳輸劑之前之試樣使用粉末X射線繞射裝置(Rigaku股份有限公司製造，MiniFlex600、光源CuK α 、管電壓40 kV、管電流15 mA)，取樣寬度0.02°、掃描速度10°/min、索勒狹縫(入射)5.0°、發散狹縫1.250°、縱向發散13.0 mm、散射狹縫13.0 mm、索勒狹縫(反射)5.0°、受光狹縫13.0 mm之條件下對5～60°之範圍進行測定。鈣鈦礦化合物之微晶直徑係使用解析軟體(PDXL、ver.2.6.1.2)於鈣鈦礦化合物之最強波峰($2\theta = 14^\circ$)中算出。

【0108】

＜量子點之粒徑、圓形度＞

量子點之粒徑係藉由穿透式電子顯微鏡觀察(TEM，日本電子股份有限公司製造，JEM-2100)求出。量子點之圓形度係根據使用球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡(Cs-STEM，日立製作所製造，HD-2700)拍攝之量

子點之Z對比度像(擴大倍率4000000倍)並使用圖像解析軟體(Winroof)算出。圓形度係藉由下述式算出，並作為Z對比度像內之總粒子(10粒子以上)之平均值獲得。

$$\text{圓形度} = 4\pi S/L^2$$

S：投影面積

L：外周之長度

【0109】

<量子點之組成>

量子點中之Pb、Zn濃度係於將量子點完全溶解於硝酸/過氧化氫混合溶液中後，藉由高頻電感耦合電漿發射光譜儀(ICP)分析進行定量。將量子點假定為單一粒徑之球，將PbS及ZnS之密度分別設為7.5 g/cm³及4.1 g/cm³，將ZnS之1層設為0.31 nm，求出PbS核粒徑、ZnS殼厚度、及ZnS殼層數。

量子點之油酸濃度係於重甲苯(Sigma-Aldrich Japan合同會公司製造，99 atom%D，含TMS 0.03 vol%)溶劑中，將二溴甲烷(和光純藥股份有限公司製造)用作內部標準物質，並藉由質子(¹H)核磁共振(NMR)法進行定量。使用NMR裝置(安捷倫公司製造，VNMRs400)，於共振頻率400 MHz、延遲時間60秒、累計32次之條件下進行測定。根據油酸之乙烯質子(5.5 ppm vs. TMS)之積分值相對於二溴甲烷(3.9 ppm vs. TMS)之積分值之比求出量子點中之油酸濃度。

【0110】

<量子點>

將量子點(NNCrystal公司製造)之組成、物性示於表1。

【0111】**<實施例1>**

依序進行下述(1)~(7)之步驟來製作單元。

(1)FTO基板之蝕刻、洗淨

利用Zn粉末與2 mol/L鹽酸水溶液對25 mm見方之附摻雜有氟之氧化錫(FTO)之玻璃基板(AGC Fabritech股份有限公司製造，25×25×1.8 mm，以下稱為FTO基板)之一部分進行蝕刻。利用1質量%中性洗劑、丙酮、2-丙醇(IPA)、離子交換水依序進行各10分鐘超音波洗淨。

【0112】**(2)臭氧洗淨**

於將要進行緻密TiO₂層形成步驟之前進行FTO基板之臭氧洗淨。使FTO面朝上，將基板放入臭氧產生裝置(Meiwafosis股份有限公司製造 臭氧清潔器，PC-450UV)中進行30分鐘UV(ultraviolet，紫外線)照射。

【0113】**(3)緻密TiO₂層(阻擋層)之形成**

使雙(2,4-戊二酸)雙(2-丙醇酸)鈦(IV)(75%IPA溶液，東京化成工業股份有限公司製造)4.04 g溶解於乙醇(脫水、和光純藥工業股份有限公司製造)123.24 g中，製備噴霧溶液。自約30 cm之高度以0.3 MPa對加熱板(450℃)上之FTO基板進行噴霧。針對20 cm×8行反覆2次噴霧約7 g後，於450℃下乾燥3分鐘。將該操作進而進行2次，藉此噴霧合計約21 g之溶液。其後，將該FTO基板浸漬於氯化鈦(和光純藥工業股份有限公司製造)水溶液(50 mM)中，於70℃下加熱30分鐘。水洗、乾燥後，於500℃下進行20分鐘焙燒(升溫15分鐘)，藉此形成緻密TiO₂(cTiO₂)層。

【0114】

(4)中孔TiO₂層(多孔質層)之形成

向銳鈦礦型TiO₂漿料(PST-18NR，日揮觸媒化成股份有限公司製造)0.404 g中添加乙醇(脫水、和光純藥工業股份有限公司製造)1.41 g，並進行1小時超音波分散，製備TiO₂塗佈液。於乾燥室內，於上述cTiO₂層上使用旋轉塗佈機(Mikasa股份有限公司製造，MS-100)旋轉塗佈有TiO₂塗佈液(5000 rpm×30 sec)。於125℃之加熱板上乾燥30分鐘後，於500℃下焙燒30分鐘(升溫時間60分鐘)，藉此形成中孔TiO₂(mTiO₂)層。

【0115】

(5)光吸收層之形成

光吸收層及電洞傳輸層之形成係於手套箱內進行。將溴化鉛(PbBr₂、鈣鈦礦前驅物用、東京化成工業股份有限公司製造)0.228 g、甲基胺氫溴酸鹽(CH₃NH₃Br、東京化成工業股份有限公司製造)0.070 g、DMF(脫水、和光純藥工業股份有限公司製造)2 mL進行混合並於室溫下進行攪拌，製備0.31 mol/L鈣鈦礦(CH₃NH₃PbBr₃)原料之DMF溶液(無色透明)。將被覆有1.3層ZnS殼之PbS量子點之乾燥固體0.003 g與上述鈣鈦礦原料之DMF溶液於室溫下攪拌分散30分鐘後，利用孔徑0.45 μm之PTFE過濾器進行過濾，藉此獲得量子點與鈣鈦礦原料之混合分散液(塗佈液)。再者，根據該塗佈液之DMF溶劑稀釋分散液之1000 nm之吸光度算出塗佈液中之PbS濃度，算出PbS相對於PbS、ZnS與鈣鈦礦之合計含量之質量比0.12%。

於上述mTiO₂層上使用旋轉塗佈機(Mikasa股份有限公司製造，MS-100)旋轉塗佈有上述塗佈液(500 rpm×5 sec、斜度5 sec、1000 rpm×40 sec、斜度5 sec、3000 rpm×50 sec)。再者，旋轉開始20秒後將作為不良

溶劑之甲苯(脫水、和光純藥工業股份有限公司製造)1 mL一次性滴加至旋轉中心部。旋轉塗佈後立刻於100℃加熱板上乾燥10分鐘，形成光吸收層。藉由X射線繞射圖案、吸收光譜及電子顯微鏡觀察確認到生成了鈣鈦礦化合物。

【0116】

(6)電洞傳輸層之形成

將雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰(LiTFSI、和光純藥工業股份有限公司製造)9.1 mg、[三(2-(1H-吡唑-1-基)-4-第三丁基吡啶)鈷(III)三(雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺)](Co(4-tButylpyridyl-2-1H-pyrazole)₃ TFSI、和光純藥工業股份有限公司製造)8.7 mg、2,2',7,7'-四[N,N-二-對甲氧基苯基胺基]-9,9'-螺二茚(Spiro-OMe TAD、和光純藥工業股份有限公司製造)72.3 mg、氯苯(Nacalai Tesque股份有限公司製造)1 mL、第三丁基吡啶(TBP、Sigma-Aldrich製造)28.8 μL進行混合，於室溫下進行攪拌而製備電洞傳輸劑(HTM)溶液(黑紫色透明)。於將要使用前，利用孔徑0.45 μm之PTFE過濾器對HTM溶液進行過濾。於上述光吸收層上使用旋轉塗佈機(Mikasa股份有限公司，MS-100)旋轉塗佈有HTM溶液(4000 rpm×30 sec)。旋轉塗佈後立刻於70℃加熱板上乾燥30分鐘。乾燥後，利用浸有γ-丁內酯(和光純藥工業股份有限公司製造)之棉棒擦拭與FTO之接觸部分及整個基板背面，進而於70℃之加熱板上乾燥數分鐘，形成電洞傳輸層。

【0117】

(7)金電極之蒸鍍

使用真空蒸鍍裝置(ULVAC機工股份有限公司製造，VTR-060M/ERH)，於真空下($4 \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa)於上述電洞傳輸層上將金蒸鍍(蒸鍍

速度8~9 Å/sec)100 nm而形成金電極。

【0118】

<實施例2>

於實施例1之(5)光吸收層之形成中，使用被覆有0.3層ZnS殼之PbS量子點代替被覆有1.3層ZnS殼之PbS量子點，除此以外，以與實施例1相同之方式形成光吸收層而製作單元。

【0119】

<比較例1>

於實施例1之(5)光吸收層之形成中，使用PbS量子點代替被覆有1.3層ZnS殼之PbS量子點，除此以外，以與實施例1相同之方式形成光吸收層而製作單元。

【0120】

[表1]

		實施例1	實施例2	比較例1
鈣鈦礦(P)	化合物		CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃
	傳導帶下端	(eV vs. vacuum)	3.4	3.4
	價帶上端	(eV vs. vacuum)	5.7	5.7
	帶隙能量	(eV)	2.3	2.3
量子點(QD)	核	核化合物	PbS	PbS
		核粒徑	(nm)	2.9
		核化合物之傳導帶下端	(eV vs. vacuum)	4.0
		核化合物之價帶上端	(eV vs. vacuum)	5.2
		核化合物之帶隙能量	(eV)	0.83
	殼	殼化合物	ZnS	ZnS
		殼化合物之傳導帶下端	(eV vs. vacuum)	3.0
		殼化合物之價帶上端	(eV vs. vacuum)	7.1
		殼化合物之帶隙能量	(eV)	4.1
		殼厚度	(nm)	0.5
		殼層數	1.3	0.3
	金屬原子比(殼/核)		(原子比)	1.4
	殼/核質量比		(質量比)	0.58
	總粒徑(核+殼)		(nm)	3.9
	圓形度		0.70	0.91
	有機配位基		油酸	油酸
	有機配位基/核金屬	(莫耳比)	1.2	0.2
	帶隙能量	(eV)	0.83	0.89
	發光波峰能量	(eV)	0.89	1.0

光吸收層	PbS換算複合量	(質量%)	0.12	0.11	0.16
	吸光度比(QD/P)		0	0	0
	鈣鈦礦吸光度		0.52	0.52	0.41
	鈣鈦礦發光壽命	(ns)	1.8	1.1	0.5
	厚度	(nm)	100	100	100
	被覆率	(%)	89	75	73
	鈣鈦礦微晶直徑	(nm)	45	48	44
元件特性	短路電流密度	(mA/cm ²)	3.6	3.3	2.2
	開放電壓	(V)	0.78	0.54	0.50
	填充因數		0.69	0.65	0.65
	轉換效率	(%)	2.0	1.2	0.7
	500 nm下之外部量子效率	(%)	47	35	22
	500 nm下之外部量子效率比	(vs.鈣鈦礦)	1	0.74	0.47

【0121】

根據表1得知，複合有表面經ZnS殼被覆之PbS量子點之實施例1、2之光吸收層與複合有PbS量子點之比較例1之光吸收層相比，發光壽命較長，源自鈣鈦礦之光吸收之發電效率(500 nm之外部量子產率)較高而光電轉換效率優異。

[產業上之可利用性]

【0122】

本發明之光吸收層及光電轉換元件可適當用作第二代太陽能電池之構成構件。

【符號說明】

【0123】

- 1
- 光電轉換元件
- 2
- 透明基板
- 3
- 透明導電層
- 4
- 阻擋層
- 5
- 多孔質層
- 6
- 光吸收層

- 7 電洞傳輸層
- 8 電極(正極)
- 9 電極(負極)
- 10 光

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光吸收層，其含有鈣鈦礦化合物與量子點，且上述量子點之圓形度為0.50~0.92。

【第2項】

如請求項1之光吸收層，其中上述量子點具有核殼結構。

【第3項】

如請求項2之光吸收層，其中上述量子點之殼含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物。

【第4項】

如請求項2之光吸收層，其中上述量子點之核含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為正能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為負能階具有價帶上端之化合物。

【第5項】

如請求項3之光吸收層，其中上述量子點之核含有於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為正能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為負能階具有價帶上端之化合物。

【第6項】

如請求項2之光吸收層，其中上述量子點之殼含有包含與構成上述鈣鈦礦化合物之金屬元素不同之金屬元素的化合物。

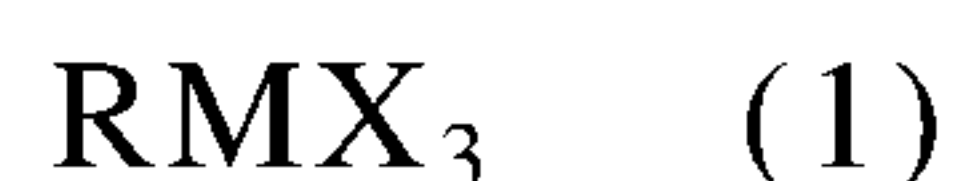
【第7項】

如請求項2之光吸收層，其中上述量子點之核含有包含與構成上述鈣

鈦礦化合物之金屬元素相同之金屬元素的化合物。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之光吸收層，其中上述鈣鈦礦化合物係選自下述通式(1)所表示之化合物及下述通式(2)所表示之化合物中之1種以上，



(式中，R為一價陽離子，M為二價金屬陽離子，X為鹵素陰離子)



(式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地為一價陽離子，M為二價金屬陽離子，X為鹵素陰離子，n為1以上且10以下之整數)。

【第9項】

如請求項8之光吸收層，其中上述X為氟陰離子、氯陰離子或溴陰離子。

【第10項】

如請求項8之光吸收層，其中上述R、 R^1 、 R^2 、及 R^3 分別獨立地為烷基銨離子或甲脒鎘離子。

【第11項】

如請求項8之光吸收層，其中上述M為 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、或 Ge^{2+} 。

【第12項】

一種光吸收層，其含有：鈣鈦礦化合物、及包含於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為負能階具有傳導帶下端及/或於較上述鈣鈦礦化合物之價帶上端更為正能階具有價帶上端之化合物的量子點，

上述量子點係具有核殼結構之核殼量子點，且

上述核殼量子點之核於較上述鈣鈦礦化合物之傳導帶下端更為正能

階具有傳導帶下端。

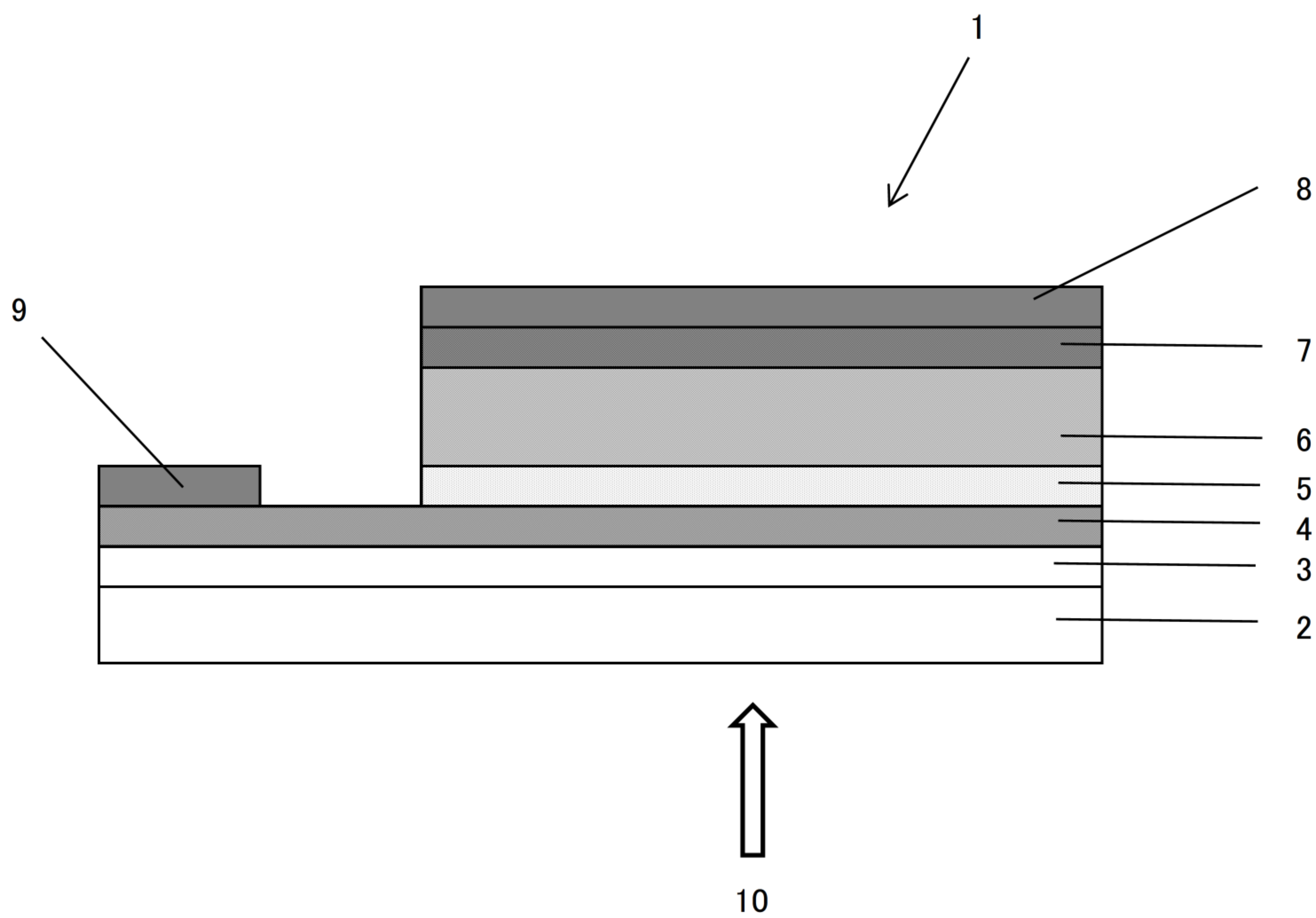
【第13項】

一種光電轉換元件，其具有如請求項1至12中任一項之光吸收層。

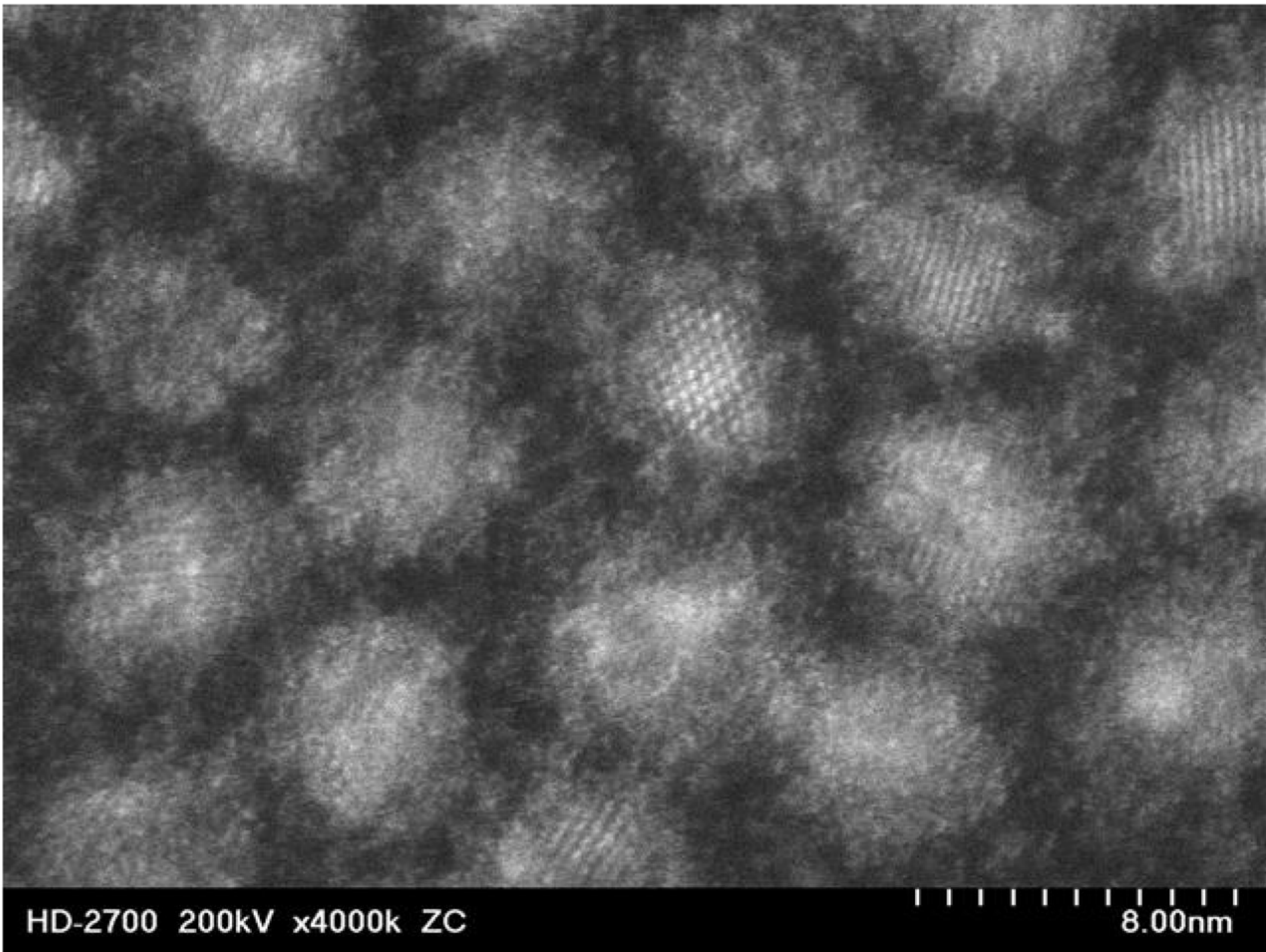
【第14項】

一種太陽能電池，其具有如請求項13之光電轉換元件。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】