

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2014-509794
(P2014-509794A)

(43) 公表日 平成26年4月21日 (2014. 4. 21)

(51) Int.Cl.
H 0 1 L 31/06 (2012.01)

F I
H O 1 L 31/04 Y

テーマコード (参考)
5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

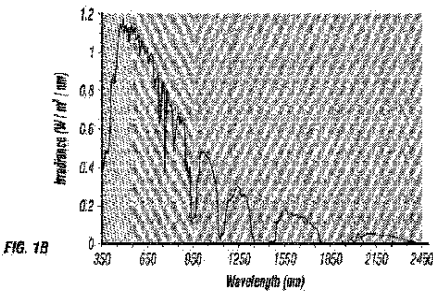
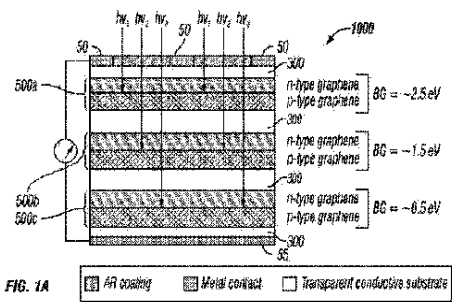
(21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 (87) 国際公開日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国	特願2014-502613 (P2014-502613) 平成24年3月13日 (2012. 3. 13) 平成25年10月29日 (2013. 10. 29) PCT/US2012/028909 W02012/134807 平成24年10月4日 (2012. 10. 4) 61/468, 970 平成23年3月29日 (2011. 3. 29) 米国 (US)	(71) 出願人 508032284 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 1 1 2 5, パサデナ, イースト・カリフォルニア・ブールヴァード 1 2 0 0, エムシー 6-3 2 (74) 代理人 100147485 弁理士 杉村 憲司 (74) 代理人 100164448 弁理士 山口 雄輔 (74) 代理人 100165696 弁理士 川原 敬祐
--	--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン系多接合フレキシブル太陽電池

(57) 【要約】

本発明は、光をエネルギーに変換する構造体に関する。より具体的には、本発明は、グラフェンを含む光電池を用いて光を電気に変換するためのデバイスについて記載する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のサブセルを含み、前記複数のサブセルうち少なくとも 2 つのサブセルが異なるバンドギャップエネルギーをもち、前記複数のサブセルのうち少なくとも 1 つが、p 型の半導体グラフェン上に重ねられた n 型の半導体グラフェンを含む、多接合太陽電池。

【請求項 2】

前記複数のサブセルが 2 つ以上のサブセルを含む、請求項 1 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 3】

前記複数のサブセルが 3 つ以上のサブセルを含む、請求項 1 または 2 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 4】

前記異なるバンドギャップエネルギーが、入射する電磁放射から遠位にあるほど小さくなる、請求項 1 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 5】

前記太陽電池が、直接隣接したサブセルと比較し、それぞれが約 0.25 eV 以上の差をもつ複数のサブセルを有する、請求項 3 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 6】

前記太陽電池が複数セットのサブセルを含み、各セットが複数のサブセルを含み、1 セットにおける各サブセルがほぼ同等のバンドギャップをもち、各異なるセットが異なるバンドギャップをもつ、請求項 1 または 2 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 7】

各サブセルに接触して各サブセルを離隔する透明導電性基板をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 8】

光源に最も近い表面に反射防止膜および金属接点をさらに含み、光源から最も遠い表面に金属接点をさらに含み、前記接点が前記複数のサブセルにより離隔される、請求項 7 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 9】

前記 n 型のグラフェンに窒素またはリンをドーピングする、請求項 1 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 10】

前記 p 型のグラフェンにホウ素またはアルミニウムをドーピングする、請求項 1 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 11】

上部金属接点および反射防止膜と、

第 1 のサブセルであって、

前記上部金属接点と接触する第 1 の透明導電層と、

前記第 1 の透明導電層と接触する第 1 の n 型グラフェン層と、

前記第 1 の n 型グラフェン層と接触する第 1 の p 型グラフェン層と、を含み、

前記第 1 の n 型および p 型のグラフェン層の双方が等しいバンドギャップをもつ第 1 のサブセルと、

第 2 のサブセルであって、

先の p 型グラフェン層と接触する第 2 の透明導電層と、

前記第 2 の透明導電層と接触する第 2 の n 型グラフェン層と、

前記第 2 の n 型グラフェン層と接触する第 2 の p 型グラフェン層と、を含み、

前記第 2 の n 型および p 型のグラフェン層の双方が等しいバンドギャップをもち、前記第 2 の n 型および p 型の層が、前記第 1 のサブセルと等しいまたは前記第 1 のサブセルよりも小さいバンドギャップをもつ第 2 のサブセルと、

前記第 2 の p 型グラフェン層に接触する下部透明導電層と、

前記第 2 の p 型グラフェン層と電氣的に接触する下部金属接点と、を含む、請求項 1 に

10

20

30

40

50

記載の多接合太陽電池。

【請求項 1 2】

1 つ以上の追加サブセルが、前記第 1 および第 2 のサブセルを離隔する、請求項 1 1 に記載の多接合太陽電池。

【請求項 1 3】

p 型ドーブまたは n 型ドーブのいずれかを施されたグラフェンの単原子グラフェン層を金属薄膜上に成膜し、

前記単原子グラフェン層の表面に透明な導電性酸化物の薄膜を有する透明な導電性フレキシブル基板を配置し、

前記単原子グラフェン層から前記金属膜を除去し、

前記単原子グラフェン層を酸化することによりそのバンドギャップを形成して n 型グラフェンフレキシブル基板アセンブリを得て、

前記単原子グラフェン層を還元することによりそのバンドギャップを形成して p 型グラフェンフレキシブル基板アセンブリを得て、

等しいバンドギャップもつが、ドーブ型が反対の 1 つ以上の他のグラフェンフレキシブル基板アセンブリを組み合わせて p n ドーブのグラフェンアセンブリを得て、

1 つ以上の p n ドーブのアセンブリまたはサブセルを、他の p n ドーブのアセンブリまたは等しいかまたは異なるバンドギャップをもつサブセルの上または下に重ねる各工程を含む、グラフェン多接合太陽電池の製造方法。

【請求項 1 4】

前記成膜を化学気相成長法により行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記酸化を UV / オゾン処理または酸素プラズマ処理により行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記還元を高温水素処理により行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0 0 0 1】

本出願は、仮出願番号第 6 1 / 4 6 8 , 9 7 0 号 (2 0 1 1 年 3 月 2 9 日出願) に対し、米国特許法第 1 1 9 条 (3 5 U . S . C . § 1 1 9) に基づく優先権を主張し、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0 0 0 2】

本発明は、光をエネルギーに変換する構造体に関する。より具体的には、本発明は、グラフェン系太陽電池を用いて光を電気に変換するためのデバイスについて記載する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

近年、電気エネルギーを発生させるための石炭、石油、および天然ガスに代わる代替物が多く提案されている。これらの代替エネルギー源のうち、太陽光電池を用いて太陽エネルギーを電気エネルギーへ変換することが最も有望であると考えられている。しかし、現在の太陽光発電技術には限界があり、化石燃料技術に対抗することは難しい。半導体の材料、製造、および取り扱いのコストが高いことに加え、現在の太陽光発電技術により達成される最大エネルギー変換効率は約 2 5 % である。

【発明の概要】

【0 0 0 4】

本発明は、複数のサブセルを含み、複数のサブセルうち少なくとも 2 つのサブセルが異なるバンドギャップエネルギーをもち、複数のサブセルのうち少なくとも 1 つが、p 型の半導体グラフェン上に重ねられた n 型の半導体グラフェンを含む、多接合太陽電池を提供する。一実施形態において、複数のサブセルは 2 つ以上のサブセルを含む。別の実施形態

10

20

30

40

50

において、複数のサブセルは3つ以上のサブセルを含む。さらなる実施形態において、異なるバンドギャップエネルギーは、入射する光エネルギーから遠位にあるほど小さくなる。別の実施形態において、太陽電池は、直接隣接したサブセルと比較し、それぞれが約0.25 eV以上の差をもつ複数のサブセルを有する。上記の実施形態のいずれかにおいて、太陽電池は複数セットのサブセルを含み、各セットは複数の単原子グラフェンp-n層を含み、1セットにおける各単原子グラフェンp-n層はほぼ同等のバンドギャップをもち、各異なるサブセルのセットは異なるバンドギャップをもつ。一実施形態において、多接合太陽電池は各サブセルに接触して各サブセルを離隔する透明導電性基板をさらに含む。さらなる実施形態において、多接合太陽電池は光源に最も近い表面に反射防止膜および金属接点をさらに含み、光源から最も遠い表面に金属接点をさらに含み、接点は複数のサブセルにより離隔される。一実施形態において、n型のグラフェンに窒素またはリンをドーピングする。別の実施形態において、p型のグラフェンにホウ素またはアルミニウムをドーピングする。

10

【0005】

本発明は、上部金属接点および反射防止膜と、第1のサブセルであって、上部金属接点と接触する第1の透明導電層と、第1の透明導電層と接触する第1のn型グラフェン層と、第1のn型グラフェン層と接触する第1のp型グラフェン層と、を含み、第1のn型およびp型のグラフェン層の双方が等しいバンドギャップをもつ第1のサブセルと、第2のサブセルであって、先のp型グラフェン層と接触する第2の透明導電層と、第2の透明導電層と接触する第2のn型グラフェン層と、第2のn型グラフェン層と接触する第2のp型グラフェン層と、を含み、第2のn型およびp型のグラフェン層の双方が等しいバンドギャップをもち、第2のn型およびp型の層が、第1のサブセルと等しいまたは第1のサブセルよりも小さいバンドギャップをもつ第2のサブセルと、第2のp型グラフェン層に接触する下部透明導電層と、第2のp型グラフェン層と電氣的に接触する下部金属接点と、を含む、多接合太陽電池を提供する。さらなる実施形態において、1つ以上の追加サブセルは、第1および第2のサブセルを離隔する。

20

【0006】

本発明は、p型ドーピングまたはn型ドーピングのいずれかを施されたグラフェンの単原子グラフェン層を金属薄膜上に成膜し、単原子グラフェン層の表面に透明な導電性酸化物の薄膜を有する透明な導電性フレキシブル基板を配置し、単原子グラフェン層から金属膜を除去し、単原子グラフェン層を酸化することによりそのバンドギャップを形成してグラフェン-フレキシブル基板アセンブリを得て、等しいバンドギャップもつが、ドーピングが反対の1つ以上の他のグラフェン-フレキシブル基板アセンブリを組み合わせることでpnドーピングのグラフェンアセンブリを得て、1つ以上のpnドーピングのアセンブリまたはサブセルを、他のpnドーピングのアセンブリまたは等しいかまたは異なるバンドギャップをもつサブセルの上または下に重ねる各工程を含む、グラフェン多接合太陽電池の製造方法を提供する。一実施形態において、成膜は化学気相成長法により行う。別の実施形態において、酸化はUV/オゾン処理または酸素プラズマ処理により行う。

30

【発明の効果】

【0007】

一般的なIII-V族半導体材料多接合太陽電池では得られず、本発明のグラフェン系多接合太陽電池により得られる効果がいくつかある。半導体グラフェンは、シリコンなどの間接バンドギャップ材料と比較してはるかに薄い領域においてより多くの光子を吸収することができる直接バンドギャップを有し、またグラフェンは、シリコンやその他のIII-V族半導体材料よりも電子および正孔キャリア移動度が約2桁高い、という効果が挙げられるが、これらに限定されるものではない。したがって、グラフェン系太陽電池の内部抵抗は、一般的なIII-V族半導体太陽電池よりも確実にはるかに小さくなる。地殻において非常に少量しか得られないインジウムおよびテルルと異なり、炭素は豊富であり、高純度グラフェンを製造するコストは結晶シリコンの製造コストと同程度である。

40

【0008】

50

本発明の1つ以上の実施形態の詳細を、添付図面および以下の記載に示す。本発明のその他の特徴、目的および効果は、明細書および図面から、ならびに請求項から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(A)および(B)は、透明な導電性の、好ましくは可撓性の(フレキシブルな)基板により隔てられた、バンドギャップの異なる半導体グラフェンの3つの構成要素が積層された、3接合型グラフェン太陽電池を示す。

【図2】半導体グラフェンの3つの構成要素からなる3接合型グラフェン太陽電池を示す。各構成要素は多数の等しいバンドギャップのグラフェン単原子層を有し、入射する光子の吸収を高める。

【図3】半導体グラフェンの10の構成要素からなる10接合型グラフェン太陽電池を示す。各構成要素は多数の等しいバンドギャップのグラフェン単原子層を有し、入射する光子の吸収を高める。

【図4】(A)～(G)は、グラフェン系多接合フレキシブル太陽電池を製造するための工程フロー図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

太陽光発電技術の競争力をより高める解決策の一つは、各電池セル厚さを数百ミクロン～100ミクロン未満(例えば、50、40、30、20、10または10ミクロン未満)まで薄くすることにより太陽電池の製造コストを削減することである。このような薄膜太陽電池は、少ない半導体材料および希土類元素ドーパントを使用するため、従来の太陽電池よりも低コストとなる。さらに、これらの薄膜太陽電池は、プラスチックまたはポリマーなどの安価な可撓性基板上に形成することができるため、取り扱いおよび設置の問題を大幅に改善することができる。薄膜太陽電池の効率は、異なるバンドギャップをもつ多数の太陽電池を直列に接続すること(多接合太陽電池として知られる)により高めることができる。多接合太陽電池の最大エネルギー変換率は従来のものよりも大幅に高いが、これは全太陽スペクトルの広範囲の光子エネルギーを熱ではなく電気エネルギーに変換することができるためである。事実、無限数の接合をもつ太陽電池の理論最大効率は約85%である。

【0011】

本明細書および添付の特許請求の範囲において、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈においてそうではないことが明確に示されない限り、複数の指示対象を含むものとする。このため、例えば「基板」は複数の同様な基板を含み、「太陽電池」は1つ以上の太陽電池を含むといった例が挙げられる。

【0012】

特に定義されない限り、本明細書において使用する技術的及び化学的用語はすべて、本発明が属する技術分野において一般的な知識を有する者によって通常理解されるのと同様の意味をもつ。開示する方法および組成物の実用の際、本明細書に記載される方法および試薬と同様または同等のものをを用いることができるが、例示的な方法および材料を以下に記載する。

【0013】

本明細書で言及するすべての公表文献は、その公表文献に記載され、本明細書の記載に関連付けて使用される可能性がある方法を説明し、公開する目的で、参照によりそのすべてが本明細書に組み込まれるものとする。上記および本明細書全文における公表文献は、本出願の出願日より前の開示内容のみを示すものである。本明細書には、先行開示のためにこのような開示内容に発明者が先んじえないことを認めると解釈すべきものは存在しない。

【0014】

また、特に記載がない限り、「または」は、「および／または」の意味に用いる。同様

10

20

30

40

50

に、「からなる」、「で構成される」、および「を含む」は交換可能であり、限定を意図したものではない。

【0015】

さらに、様々な実施形態の記載で「を含む」という用語が用いられるが、何らかの特定の場合においては、代わりに「実質的に～からなる」または「のみからなる」という言葉を用いて実施形態を記載することができることが当業者に理解されるということを理解されたい。

【0016】

ある素子または層が他の素子または層「の上の」、「に接続される」、「に連結される」、または「を覆う」ものとして言及される場合、直接、他の素子または層の上に設けられ、接続され、結合され、もしくはこれを覆ってもよく、または介在する素子または層が存在してもよいことが理解されるだろう。これに対し、素子が他の素子または層「の直接上の」、「に直接接続される」、または「に直接結合される」ものとして言及される場合、素子や層は介在しない。明細書全体にわたり、同様の番号は同様の要素を指す。本明細書において、「および／または」という言葉は、関連する列記事項のいずれかまたは1つ以上のすべての組み合わせを含む。

【0017】

本明細書において第1、第2、第3などの語を用いて様々な素子、要素、領域、層、および／または部分を記載しうが、これらの素子、要素、領域、層、および／または部分はそれらの語に限定すべきでないことは理解されるだろう。これらの語は、単に、ある素子、要素、領域、層、および／または部分を、他の素子、要素、領域、層、および／または部分と区別するために用いる。そのため、以下に記載の第1の素子、要素、領域、層、および／または部分は、実施形態例の教示から逸脱することなく、第2の素子、要素、領域、層、および／または部分と称することもできる。

【0018】

空間的な関係を示す用語、例えば、「真下」、「下」、「下方」、「上」、「上方」などは、本明細書において、図に示されるような、ある素子または要素の他の素子または要素に対する関係を説明するための記載を容易にするために用いる。空間的な関係を示す用語は、図に示す方向に加え、使用時または動作時のデバイスの様々な方向を含むよう意図されることが理解されるだろう。例えば、他の素子または要素の「下の」または「真下の」と説明される素子は、図中のデバイスをひっくり返すと他の素子または要素の「上」方向にくる。そのため、「下」という用語は、上および下の方向を含みうる。デバイスを他の方向に向け（90度または他の方向に回転させ）てもよく、明細書中の空間的な関係を示す記述はそれに応じて解釈される。

【0019】

電磁放射－電気エネルギー変換デバイス（E R E E C D : Electromagnetic Radiation to Electric Energy Conversion Device）は、電磁（光）放射に反応して電気エネルギーを発生させるデバイスである。光電子エネルギーデバイス（O E D）は、光放射に反応して電子デバイスにより電気エネルギーを発生させるデバイスを指す。本明細書において、「紫外域」という用語は、約5 nm～約400 nmの波長域を指す。本明細書において、「可視域」という用語は、約400 nm～約700 nmの波長域を指す。本明細書において、「赤外域」という用語は、約700 nm～約2 mmの波長域を指す。赤外域は、約700 nm～約5 μmの波長域を指す「近赤外域」、約5 μm～約30 μmの波長域を指す「中赤外域」、および約30 μm～約2 mmの波長域を指す「遠赤外域」を含む。

【0020】

光電池は、表面に入射する紫外線から赤外線の帯域の光または他の放射エネルギーを、電力／電圧／電流の形態の電気エネルギーに変換する半導体を含み、2つの電極を有する電気デバイスであり、通常、反対の電気極性をもつ上部電極および下部電極を備えたダイオードである。光電池は電極を通して流れる直流電流を生成する。本明細書で用いる光電池という用語は、放射エネルギーを電気エネルギーに変換する電池の一般名称である。太

10

20

30

40

50

陽電池は、表面に入射する太陽放射を含む光を電気エネルギーに変換する光電池である。

【0021】

光（「P V (photovoltaic)」）電池は直列で、または他の同様の電池セルと組み合わせて接続してもよい。一般的なP V電池の一つは、結晶シリコンをベースとしたp n接合素子である。本発明の様々な実施形態において、P V電池はグラフェンのp n接合素子で構成される。他の実施形態において、P V電池は複数のグラフェンp n接合を含む。他種のP V電池は、グラフェンp n接合セルおよび、これらに限定されないが、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、ゲルマニウム、有機材料、およびガリウムヒ素（GaAs）などのIII-V族半導体材料などの他の半導体材料をベースとすることができる。

【0022】

光電池の動作中、入射する太陽または光放射はP V電池の表面下に透過し吸収される。太陽放射が透過する深さは、電池セルの吸収係数に依存する。シリコン系のP V電池の場合、シリコンの吸収係数は太陽放射の波長により異なる。P V電池の特定の深さにおいて、太陽放射の吸収により電子正孔対の形で電荷キャリアが発生する。電子は電池に接続される電極を通して流れ、正孔は電池セルに接続される他の電極を通して流出する。この効果により、太陽放射の入射により駆動される電池セルを通して電流が流れる。現在の太陽電池は、すべての入射光を集め、用い、あるいは変換することができない点で非効率である。

【0023】

また、P V電池の接合設計によれば、電子正孔対の電荷分離は一般的に、約1 μ mの厚さに制限されうる空乏領域に限定される。空乏領域からの拡散またはドリフトの距離よりも遠くで生成された電子正孔対は一般的に電荷分離しないため、通常は電気エネルギーへの変換に寄与しない。空乏領域は通常、P V電池内の、P V電池の表面下の特定の深さに配置される。入射する太陽スペクトルによってシリコンの吸収係数が変化するため、空乏領域の深さおよび他の特性について妥協する必要がある、P V電池の効率が損われる。例えば、ある波長の太陽放射に対し空乏領域の特定の深さが望ましい一方、その同じ深さがより短い波長の太陽放射には望ましくない場合がある。特に、より短い波長の太陽放射は表面化まで透過する度合いが小さく、生成された電子正孔対は空乏領域から遠いために、電流に関与しない。

【0024】

「より広いバンドギャップ」という用語は、第1のサブセル（または第1の材料）および第2のサブセル（または第2の材料）のバンドギャップの差を指す。「バンドギャップ」または「エネルギーバンドギャップ」という用語は、価電子帯上端および伝導帯下端の間のエネルギー差であり、電気的性能および電流・電圧出力を決定づける、半導体の特徴的なエネルギープロファイルを指す。

【0025】

N/P接合は、ダイオードを構成するp型半導体とn型半導体の間の接続を指す。空乏領域は、N/P接合のn型領域とp型領域の間の、高電界が存在する遷移領域を指す。

【0026】

薄膜太陽電池では、通常、光吸収は膜厚に比例する。薄膜太陽光発電は、一般的に高効率を犠牲にする従来または第1世代の太陽光発電と比較し、大幅なコスト削減の可能性をもたらす。これは主に、デバイスの活性領域にアモルファスまたは多結晶の光電子工学材料、例えば、アモルファスSi (a-Si)を使用することにより達成される。結果として得られるキャリア収集能率、動作電圧、および曲線因子は、一般的に単結晶セルの場合よりも低いため、セル能率全体が低くなる。そのため、より薄い活性層を先進の光閉じ込め方法と組み合わせて、これらの問題を最小にし、能率を最大にすることに大きな関心が集まっている。

【0027】

本発明は、グラフェン系多接合フレキシブル薄膜太陽電池の作製方法を提供する。III-V半導体材料を用いる一般的な多接合フレキシブル薄膜太陽電池と対照的に、本明細

10

20

30

40

50

書に記載の太陽電池は、少なくとも半導体グラフェン層の1つ、2つ、3つ、あるいはそれ以上のサブセルを構成要素として用いる。I I I-V半導体材料に対し半導体グラフェン層を用いることにはいくつかの利点がある。半導体グラフェンは、シリコンなどの間接バンドギャップ材料と比較してはるかに薄い領域においてより多くの光子を吸収することができる直接バンドギャップを有する。またグラフェンは、シリコンやその他のI I I-V族半導体材料よりも電子および正孔キャリア移動度が約2桁高い。ある材料の導電率は電子と正孔のキャリア移動度の両方に比例するため、グラフェン系太陽電池の内部抵抗が一般的なI I I-V族半導体系太陽電池よりも当然はるかに小さい。地殻において非常に少量しか得られないインジウムおよびテルルと異なり、炭素は豊富であり、グラフェンを製造するコストはシリコンの製造コストと同程度である。

10

【0028】

グラフェン半導体材料の利点により、本発明は多接合フレキシブル太陽電池を提供する。一実施形態において、太陽電池は多数のサブセルを含み、各サブセルは異なるバンドギャップエネルギーをもち、少なくとも1つ、2つ、3つ、またはそれ以上のサブセルはグラフェンを含む。一実施形態において、第1のサブセルの下各サブセルのバンドギャップはより小さい（例えば、光源から遠いほどバンドギャップは小さくなる）。

【0029】

熱化ロス（thermalization loss）を最少化しつつ太陽光の大部分からすべてのスペクトルを吸収するために、グラフェン太陽電池は多接合をもつ。一実施形態において、太陽電池は、少なくとも、半導体グラフェンの異なるバンドギャップをもつ3つのサブセル要素からなる3接合をもつ（図1）。最上部のサブセル要素は、例えば、約2.5 eVの大きなバンドギャップをもつ半導体グラフェンからなり、太陽スペクトルの青～緑部分のほとんどを吸収する。中間のサブセル要素は約1.5 eVの中程度のバンドギャップの半導体グラフェンからなり、太陽スペクトルの黄色～赤～近赤外部分のほとんどを吸収する。下部のサブセル要素は約0.5 eVの小さいバンドギャップをもつ半導体グラフェンからなり、太陽スペクトルの残りの部分を吸収する。

20

【0030】

図1を参照すると、本発明の太陽電池（1000）が示されている。太陽電池（1000）は2つ以上のサブセル（pnドープのアセンブリ）（500a～c）を含む。図は複数のグラフェンサブセルを示すが、1つのサブセルがグラフェンであって1つ以上の追加サブセルは異なる半導体材料であってもよいことは当業者により理解されるだろう。同様に、グラフェンを含む2つ以上のサブセルがあり、1つ以上のサブセルが異なる半導体材料を含んでもよい。別の実施形態において、すべてのサブセルがグラフェンを含んでもよい。図1は、導電性透明基板（300）によって互いに隔離された各サブセル（500）を示す。各サブセルは異なるバンドギャップをもつ。「最上部」（すなわち、入射光源に最も近い表面）は、導電性金属接点および反射防止膜（50）を有する。光源から最も遠い側は金属接点（55）を含む。

30

【0031】

半導体グラフェンの各サブセル（500）は、一方がn型ドープ（例えば、窒素、リン、酸素、またはフッ素を用いた）の層であり、他方がp型ドープ（例えば、水素、ホウ素、またはアルミニウムを用いた）の層である2つの等しいバンドギャップ単原子グラフェン層からなる。入射する光子の吸収を高め、熱化ロスをより低減するために、半導体グラフェンの各サブセル要素は2つ以上の単原子のグラフェン層からなってもよい（例えば、図2参照）。

40

【0032】

図2は、それぞれ最上部（すなわち、入射光源に最も近い）から下部（光源から最も遠い）へと小さくなるほぼ同等または等しいバンドギャップをもつ多数のグラフェンサブセルを含む多接合太陽電池を示す。図2は、複数のn型ドープおよびpドープの単原子グラフェン層を示す。図2は複数のグラフェンサブセル（500a～c）を示し、各サブセルはさらに多数の単原子グラフェン層500a₁～3、500b₁～3、および500c₁

50

～₃を含む。各サブセルは導電性透明基板（300）により隣接するサブセルから離隔される。太陽電池の上には金属接点および反射防止膜（50）が示されている。太陽電池の下部には金属接点（55）が示されている。図中の矢印は光を吸収するバンドギャップをもつ材料に吸収される特定の波長の光エネルギー（ $h\nu$ ）を表す。図2において、500a₁～₃はそれぞれほぼ同等または等しいバンドギャップであり、500b₁～₃のそれぞれは、ほぼ同等または等しいバンドギャップであるが500a₁～₃よりも小さいバンドギャップであり、500c₁～₃はそれぞれほぼ同等または等しいバンドギャップであるが、500a₁～₃および500b₁～₃よりも小さいバンドギャップである。

【0033】

したがって、エネルギー変換効率を高めるためには、ほぼ同等または異なるバンドギャップのサブセルをさらに追加して、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、またはそれ以上の接合をもつようにすることができる。先に述べたとおり、太陽電池は、接合が多いほどエネルギー変換効率が最大熱力学的効率である85%に近くなる。したがって、バンドギャップ増分がおよそ0.25eV以下である約10個のサブセルをもつ多接合太陽電池は、効果的な設計である（例えば、図3参照）。前述のとおり、各要素は、入射する光子の吸収を高めるため、多数の単原子グラフェン層からなってもよい。図3は、マルチ（多）サブセル太陽電池の例を示す。

【0034】

図3は多数のグラフェンサブセルを含む多接合太陽電池を示す。サブセル群（例えば、500a、500b、……または500x）は、最上部（すなわち、入射光源に最も近い）から下部（光源から最も遠い）へと小さくなる、それぞれ異なるバンドギャップをもつ。各群内に、複数の単原子グラフェン層が図示されており、いずれもほぼ同等または等しいバンドギャップをもつ（例えば、500a₁～₃）。図3は複数のn型ドーブおよびp型ドーブの単原子グラフェン層を示し、その組み合わせによりサブセル（500）が定義される。図3は複数のグラフェンサブセル（500a～f）を示し、各サブセルはさらに500a₁～₃（図示）、500b₁～₃（図示なし）、および500c₁～₃（図示なし）を含む。各サブセルは導電性透明基板（300）により隣接するサブセルから離隔される。太陽電池の上には金属接点および反射防止膜（50）が示されている。太陽電池の下部には金属接点（55）が示されている。図中の矢印は光を吸収するバンドギャップをもつ材料に吸収される特定の波長の光エネルギー（ $h\nu$ ）を表す。

【0035】

別の実施形態において、本発明の太陽電池はグラフェン半導体材料の1つ以上（例えば、3つ以上）のサブセルおよび非グラフェン半導体材料の1つ以上のサブセルを含むことができる。

【0036】

しかしながら、接合の数が増えるにつれ、太陽電池全体が厚くなるという欠点がある。厚い太陽電池は、効率は高いが、主に柔軟性に欠けるという理由から、薄いものに比べ魅力的でない。これに対し、本明細書により開示される本発明の効果は、薄い材料のグラフェンにより多接合太陽電池の厚さを最小にするということである。

【0037】

「半導体」または「半導体材料」という用語は、特に示さない限り、一般的に、半導体特性をもつ材料を含む元素、構造体、またはデバイスなどに言及するために用いる。「非グラフェン半導体」または「非グラフェン半導体材料」の用語は、一般的に、周期表のⅠⅤ族の元素、周期表のⅠⅤ族の元素を含む材料、周期表のⅠⅠⅠ族およびⅤ族の元素を含む材料、周期表のⅠⅠ族およびⅤⅠ族の元素を含む材料、周期表のⅠ族およびⅤⅠⅠ族の元素を含む材料、周期表のⅠⅤ族およびⅤⅠ族の元素を含む材料、周期表のⅤ族およびⅤⅠ族の元素を含む材料、ならびに周期表のⅠⅠ族およびⅤ族の元素を含む材料などの材料を指すが、これらに限定されない。半導体特性をもつ他の材料として、層状半導体、金属合金、種々の酸化物、有機材料のいくつか、および磁性材料のいくつかが挙げられる。半導体構造体は、ドーブされた、または非ドーブの材料のいずれかを含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0038】

グラフェン層は、金属（例えば、ニッケルまたは銅）の薄膜上にCVD（化学気相成長）法によって作製することができる。この作製工程の間、例えば炭素含有ガスや他の前駆体ガスとともに、ドーパント含有ガスをリアクトルに導入することによりグラフェン層にドーピングを施すことができる。作製後、転写テープや他のポリマー犠牲層を用いて、グラフェン層を金属基板から透明導電性基板に転写することができる。グラフェン層におけるバンドギャップの開きは、ドライ酸化または還元処理を施すことにより生じる。一実施形態において、導電性基板はフレキシブルな導電性基板である。

【0039】

例えば、化学気相成長法により、ニッケルで被覆したSiO₂/Si基板上に、900℃、25sccmメタン流下、1500sccm水素前駆体ガス流下でグラフェン試料を成長させることができる。その後、温度を250℃に上げ、これらの成長したままの試料に、2.5torrの弱真空（mild vacuum）で真空熱分解処理を24時間施して、成長過程において吸着された残留汚染物を除去することができる。

【0040】

酸素ドーパントは、2つの異なる酸化方法によりグラフェン試料に導入することができる。第1の方法は、標準的な室温および室内圧力で5分、30分、および120分間行う、（BioforceNanosciences社の）UV／オゾン処理による酸化を含む。第2の方法は、20ワットのRF電力下、20sccmで一定の酸素流量、500mtorrの室内圧力で、（Teplo社のM4Lを用いた）リモート酸素プラズマによる5秒、10秒、30秒、および60秒間の酸化を含む。

【0041】

また、上記の酸化方法により、グラフェン内にエネルギーギャップの開きが導入される。ギャップの開き自体は酸素ドーパントの表面濃度と関連し、エネルギーギャップは酸素ドーパント濃度の上昇とともに激しく増大しうる。例えば、酸素の炭素に対する原子比率がおよそ9%～およそ21%増加すれば、エネルギーギャップの開きが0eV～およそ2.4eV増大するのに十分である。なお、顕著なエネルギーギャップの形成は、酸素ドーパント濃度が酸素の炭素に対する原子比率の閾値であるおよそ15%よりも高くなった場合に起こる。一般に、酸素プラズマ処理はUV／オゾン処理よりも酸化速度がはるかに速い。一方、UV／オゾン処理は、酸化速度が遅いことにより、エネルギーギャップの開きの程度をよりよく制御することができる。

【0042】

水素ドーパントは、高温の水素ガスで処理することによりグラフェン試料に導入することができる。この方法では、600℃に温度を上げ、1atmの圧力で、水素ガスを5分、10分、および15分間流す。

【0043】

また、上記の還元方法により、グラフェン内にエネルギーギャップの開きが導入される。ギャップの開き自体は還元時間と関連し、エネルギーギャップは処理時間の増加とともに増大しうる。例えば、15分間グラフェン試料を還元することにより、エネルギーギャップの開きが0eV～およそ0.6eV増大する。

【0044】

前述のとおり、p型ドーパまたはn型ドーパの単原子グラフェン層（200）は、例えばCVD法によって金属薄膜（100）上に作製することができる（図4A）。次に、透明導電性フレキシブル基板（300）を単原子グラフェン層（200）の表面上に配置することができる（図4B）。この用途に適したほとんどの導電性ポリマー基板は透光性であるため、いずれの種類の透明フレキシブル基板でも用いることができる。透明フレキシブル基板を使用する場合、酸化インジウムスズまたは酸化アルミニウム亜鉛などの透明な導電性の氧化物薄膜（350）を、単原子グラフェン層（200）に接触する基板の表面にあらかじめ成膜しておく。その後、ウェットまたはドライエッチング工程により、金属膜（100）をグラフェン層（200）から除去する（図4C）。次に、グラフェン層（

10

20

30

40

50

200)を酸化してバンドギャップ(250)を形成し、グラフェンフレキシブル基板アセンブリ(400)を得る(図4D)。次に、アセンブリ(400)を、等しいバンドギャップをもつが、ドーパ型が反対(n型の250およびp型の250)の1つ以上の別のアセンブリ(400a~c)と組み合わせて(図4E~F)p nドーパグラフェンアセンブリ(500)を得ることができる。次に、p nドーパアセンブリすなわちサブセル(500)を、異なるバンドギャップをもつ別のアセンブリのセット(500a、500b……)の上または下に重ねることができる(図4G)。最も大きなバンドギャップをもつアセンブリのセットは、最上部(例えば、光源の近位の)に配置し、同様に、最も小さなバンドギャップをもつアセンブリのセットを下部(光源の遠位の)に配置する。金属接点(550)および配線を用いて、あるアセンブリセット(例えば、400a)と他のアセンブリ(例えば、400b)の間および太陽電池のすべてのセットと外部負荷の間に電気的接続を確立する(図4G)。

10

【0045】

本明細書に記載のとおり、本発明の実施形態は、光電池用途に使用することができる。こうして、半導体構造体は一般的に、効果的に太陽エネルギーを吸収し、そのエネルギーを電気に変換する特性をもつ半導体材料を含む。このような材料はグラフェンを含み、追加サブセルに、単結晶シリコンまたは多結晶シリコンのいずれかであって、ドーパされたまたは非ドーパの結晶シリコンを含んでもよい。非グラフェン半導体材料はさらにアモルファスシリコン、マイクロモルファスシリコン、プロトクリスタルシリコン、またはナノクリスタルシリコンであってもよい。また、半導体材料として、テルル化カドミウム、またはセレン化銅インジウム、セレン化ガリウムインジウム銅、ガリウムヒ素、リン化ガリウムヒ素、セレン化カドミウム、リン化インジウム、a-Si:H合金、もしくは周期表のI、II、III、V族の他の元素や遷移金属の組み合わせ、または他の無機元素もしくは望ましい太陽エネルギー変換特性をもつ当該分野で周知の元素の組み合わせが挙げられる。

20

【0046】

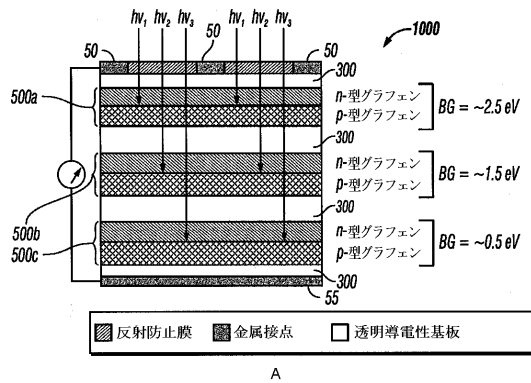
光電池における材料の配向方法および反射、無反射、導電性の電極の順序は周知の通りである。

【0047】

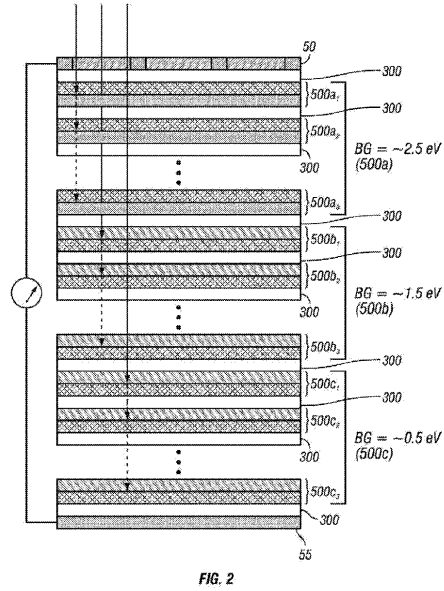
本発明の多くの実施形態を説明してきたが、本発明の趣旨および範囲から逸脱せずに様々な変更を加えてもよいことが理解されるであろう。したがって、他の実施形態は以下の請求項の範囲内である。

30

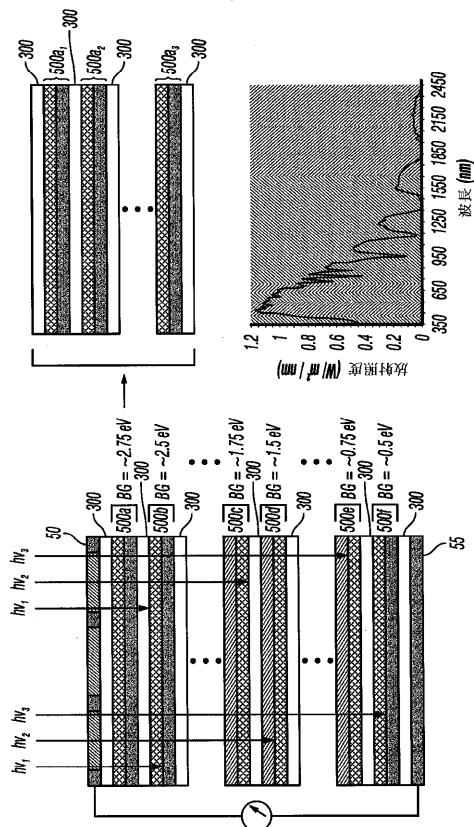
【図 1】



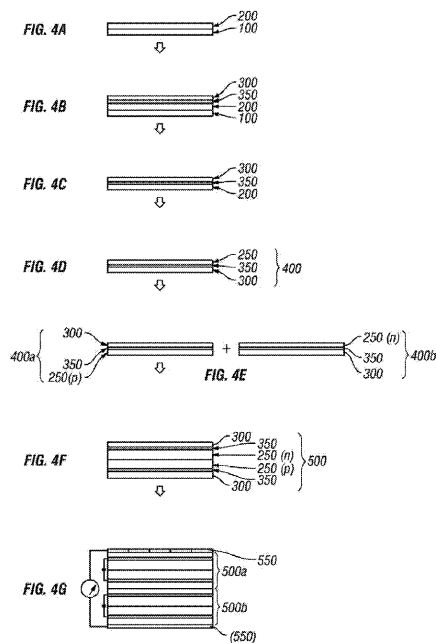
【図 2】



【図 3】



【図 4 A - 4 G】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/028909
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 31/0687(2012.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 31/0687; H02G 5/00; H01L 31/0216; H01B 1/04; H01L 31/04; H01L 31/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: graphene, multi junction, carbon nano structure, solar cell.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008-0276987 A1 (FLOOD DENNIS J.) 13 November 2008 See abstract, paragraphs [0008]-[0009], [0069], [0077]-[0079], claims 1-10, 22-23 and figures 1, 3-4.	1-16
A	US 2010-0132773 A1 (LAGALLY MAX et al.) 03 June 2010 See abstract, paragraphs [0003], [0006], [0020]-[0021], [0029] claim 1 and figures 2-3.	1-16
A	US 2011-0030772 A1 (VEERASAMY VIJAYEN S.) 10 February 2011 See abstract, paragraphs [0020], [0085]-[0090], claims 1-7, 25 and figures 1-5.	1-16
A	US 2009-0071533 A1 (CHOI JAE-YOUNG et al.) 19 March 2009 See abstract, paragraphs [0006], [0061], claims 1, 3 and figures 2-3.	1, 13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 OCTOBER 2012 (15.10.2012)		Date of mailing of the international search report 18 OCTOBER 2012 (18.10.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Lee, Dongyun Telephone No. 82-42-481-8489 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/028909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0276987 A1	13.11.2008	CA 2723829 A1 CA 2736450 A1 EP 2332175 A2 US 2010-0206362 A1 US 2012-000525 A1 US 7999176 B2 WO 2008-137995 A1 WO 2010-030511 A3	13.11.2008 18.03.2010 15.06.2011 19.08.2010 05.01.2012 16.08.2011 13.11.2008 18.03.2010
US 2010-0132773 A1	03.06.2010	AU 2008-226454 A1 CN 101681953 A EP 2135301 A2 JP 2011-503833 T KR 10-2009-0123951 A MX 2009009775 A US 7858876 B2 WO 2008-112639 A2 WO 2008-112639 A3	18.09.2008 24.03.2010 23.12.2009 27.01.2011 02.12.2009 24.09.2009 28.12.2010 18.09.2008 09.04.2009
US 2011-0030772 A1	10.02.2011	KR 10-2012-0093814 A WO 2011-016832 A2 WO 2011-016832 A3	23.08.2012 10.02.2011 31.03.2011
US 2009-0071533 A1	19.03.2009	KR 10-2009-0028007 A	18.03.2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 アドリアヌス アイ アリア

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91106 パサデナ ブランチ ストリート 1155

(72)発明者 モルテザ ガリブ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91001 アルタデナ ラ ビナ レーン 842

Fターム(参考) 5F151 AA01 CB12 DA03 DA15 FA02 GA05 HA01