

サイズ制御されたCdSe CdSeナノ粒子を用いた有機薄膜太陽電池デバイス特性

野口, 耕平 / NOGUCHI, Kohei

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010445>

サイズ制御された CdSe ナノ粒子を用いた 有機薄膜太陽電池デバイス特性

DEVICE CHARACTERISTICS OF ORGANIC THIN FILM SOLAR CELLS WITH SIZE-CONTROLLED CdSe NANOPARTICLES

野口 耕平

Kohei NOGUCHI

指導教員 緒方啓典

法政大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程

Size-controlled CdSe nanoparticles were prepared by wet chemical method. The average diameters of the nanoparticles were evaluated to be 3.0, 3.5 and 4.0 nm by TEM. Organic photovoltaic cells with Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and CdSe nanoparticles were fabricated and their photovoltaic characteristics and the effect of oxygen adsorption to CdSe nanoparticles surface were investigated.

Key Words : Organic Solar Cells, CdSe Nanoparticles, Oxygen Adsorption

1. 緒言

有機薄膜太陽電池はドナー機能とアクセプター機能を持つ2種類の有機半導体により構成される。変換効率は現在用いられているシリコン系より劣る、電子移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下と低く、また熱・酸素・水分などに弱く耐久性に問題があるといった欠点はあるものの、軽量でフレキシブル、かなり安価で生産が可能な点が注目され、世界中で研究が行われている。研究開発の方向性は高効率化および耐久性向上が主であり、新規材料の開発や新素子構造の創出が行われている。

新素子構造としてドナーに有機半導体、アクセプターに無機半導体ナノ結晶を用い、これらをナノスケールで混合した活性層を持つ有機無機ハイブリッド型太陽電池に高効率化が研究されている。^[1]ここで用いられる無機半導体材料は大きく2種類に分類される。一つは光吸収係数が高く無機太陽電池で用いられるカドミウムセレン(CdSe)、CdTe等のII-VI族系の化合物半導体、もう一つは電子輸送性に優れるTiO₂、ZnO等の金属酸化物である。半導体結晶をナノメートルサイズ程度まで小さくした半導体ナノ結晶は、量子サイズ効果によりその結晶の粒径を制御することで、その電子状態および光学特性を制御することが可能である。^[2]

また、金属酸化物を用いた有機/無機ハイブリッド型ナノ結晶において太陽電池デバイスを大気に曝露することで、太陽電池特性が向上したという報告がある。^[3]大気中の酸素が半導体ナノ結晶表面にあるダンダリングサイトを不動態化することにより電荷トラップが減少し、変

換効率の向上に繋がると考えられている。

また、CdSe ナノ粒子においても酸素吸着による光学特性の向上が報告されているものの、CdSe ナノ粒子を用いた太陽電池における酸素雰囲気効果についての詳細は明らかにされていない。^[4]本研究では、P3HT/CdSe ナノ粒子太陽電池デバイスにおいて、CdSe ナノ粒子の粒径が太陽電池特性へ与える影響を調べ、さらに同デバイス特性の大気曝露効果を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 実験方法

(1) CdSe ナノ粒子の合成

トリオクチルホスフィン(TOP) 4 mL とセレン粉末(Se) 0.1264 g を N₂ 雰囲気下で攪拌することで Se/TOP 分散液を作製した。酸化カドミウム(CdO) 0.1024 g を溶媒の1-オクタデセン(ODE)20 mL、表面配位であるオレイン酸(OA)を三口フラスコ内にて減圧条件下で 100°C に過熱しながら 30 分間攪拌を行い、CdO/ODE 分散液を合成した。さらに分散液を N₂ 雰囲気下で 300°C まで加熱することにより CdO を Cd 単体に分解し、Cd に対し OA が配位し Cd(OA)₂ を形成する。Cd(OA)₂ の形成と同時に分散液は無色透明に変化するので、色の変化を確認後、250°C で Se/TOP 分散液を加えた。投入後、加熱をすぐにやめたもの(0 min.)、5, 10 分間加熱したもの(5 min., 10 min.)を作成し、得られたナノ粒子の粒径について調べた。さらに加熱をすぐにやめた(0 min.)条件下で反応温度による粒径の差異を見るため Se/TOP 分散液投入時の温度を 200°C、

250°C、300°Cと設定し反応を進め、得られたナノ粒子の粒径について調べた。

(2) 液-液抽出によるナノ粒子分散液の精製

(1)で得られた試料について、CdSe ナノ粒子を不純物と分離するために液-液抽出を行った。表面配位したCdSe ナノ粒子に対し良溶媒ヘキサン 6 mL、貧溶媒メタノール 4 mL、両方に可溶性エタノール 10 mL を加え 30 分間 10000 rpm で遠心分離を行った。これによりナノ粒子はヘキサン層に移動し、未反応の CdO や Se 等の不純物は下層に沈殿した。

(3) ナノ粒子粉末の回収

分散液に対し懸濁するまでアセトンを加え、さらにメタノールを数滴滴下することによりナノ粒子を凝集させ、さらに 30 分間 4000 rpm で遠心分離することにより凝集したナノ粒子を沈殿させた。その後、上澄みを除き、沈殿物をヘキサン中に分散させ、さらに 2 回沈殿精製を行い、最後に沈殿物を減圧乾燥することにより CdSe ナノ粒子粉末を回収した。

(4) 配位子のピリジン置換

CdSe ナノ粒子粉末をピリジン 10 mL 中に分散させ 80°C で 24 時間攪拌し、配位子を OA からピリジンに置換した。ヘキサンを添加しナノ粒子を凝集させ遠心分離を行うことにより CdSe ナノ粒子を沈殿させた。さらに上澄みを除くして減圧乾燥を行い、ピリジン配位 CdSe ナノ粒子粉末を得た。

(5) 太陽電池デバイスの作製

はじめに酸化インジウムスズ (ITO) ガラス基板をアセトン、エタノール、蒸留水で超音波洗浄し、乾燥した。PEDOT:PSS 溶液(98:2=PEDOT:PSS:EtOH[v/v])を大気中で 1 分間 3000 rpm の条件でスピコートし、Ar 雰囲気下のグローブボックスにて 20 分間 180°C でアニールした。その後、グローブボックス中でピリジン:クロロベンゼン混合液(体積比 1:1)中に P3HT と CdSe ナノ粒子それぞれ 0.1 wt%、0.6 wt% になるよう分散させ上記基板に滴下し 1 分間 1000 rpm の条件でスピコートした。同基板を 20 分間 180°C でアニールした後、真空蒸着装置を用いて 10^{-5} Torr でアルミニウム (Al) を 100 nm 蒸着した。作製した太陽電池デバイスの図 1、P3HT/CdSe ナノ粒子太陽電池のエネルギーダイアグラムを図 2 に示す。

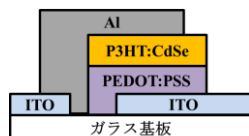


図 1 作製した太陽電池デバイスの概略図

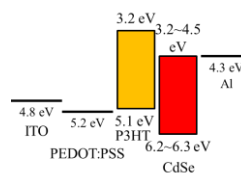


図 2 P3HT/CdSe 太陽電池のエネルギーダイアグラム

3. 実験結果と考察

(1) UV-vis 吸収スペクトル測定

図 3 に CdSe ナノ粒子合成時の加熱時間別の CdSe ナノ粒子の UV-vis 吸収スペクトルを示す。各スペクトルにおいて励起子吸収ピークが確認できるが、ピーク波長は 538、542、545 nm と大きな変化は認められなかった。CdSe ナノ粒子はその量子サイズ効果により吸収領域や励起子吸収波長が結晶粒径に依存して変化することが知られており、今回実験を行った加熱時間の範囲内では加熱時間による粒径の顕著な変化は生じないことが分かった。さらに、10 分間加熱を行った試料において、励起子吸収ピークがブロードになっていることが確認できる。これは、長時間加熱を行うことで粒子の凝集が促進されていることによると考えられるため、加熱時間による粒径制御は難しいと判断した。

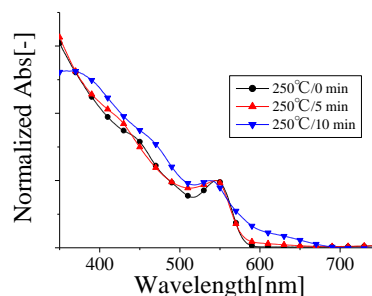


図 3 CdSe ナノ粒子の UV-vis 吸収スペクトルの反応時間依存性

次に、反応温度別の UV-vis 吸収スペクトル測定を行い、その結果を図 4 に CdSe ナノ粒子合成時の反応温度別の UV-vis 吸収スペクトルを示す。反応温度を高温にすることにより吸収スペクトルが高波長側にシフトし、また励起子吸収ピークも 521、545、572 nm と顕著に高波長シフトしていることが確認できる。励起子吸収ピークの波長からナノ粒子の粒径を見積ると、それぞれ 2.57、2.94、3.57 nm となり、高温で合成を行うことで、CdSe ナノ粒子の粒径が大きくなることが分かった。

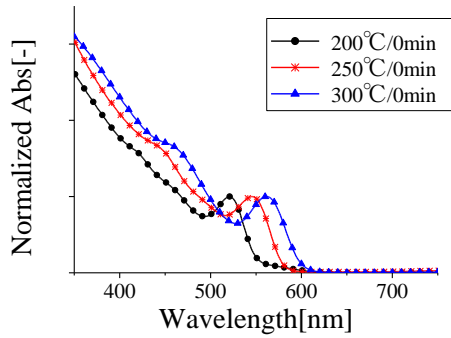


図4 CdSe ナノ粒子のUV-vis 吸収スペクトルの合成温度依存性

(2) 透過型電子顕微鏡(TEM) による粒子観察

図5(a)(b)(c)に各反応条件におけるTEM像を示す。コントラストの濃い部分がCdSeナノ粒子である。粒子に格子縞が確認できることから高い結晶性を有していることが分かる。それぞれのTEM像からナノ粒子を100個選択し、粒径を測定したところ平均粒径は200°C/0minにおいて3.03nm、250°C/0minにおいて3.52nm、300°C/0minにおいて3.99nmとなった。励起子吸収ピーク波長から求めた粒径とは0.45nm程度の系統的なずれが認められた。また電子線回折によりナノ結晶は六方晶系ウルツ鉱型構造を持つことが確認された。

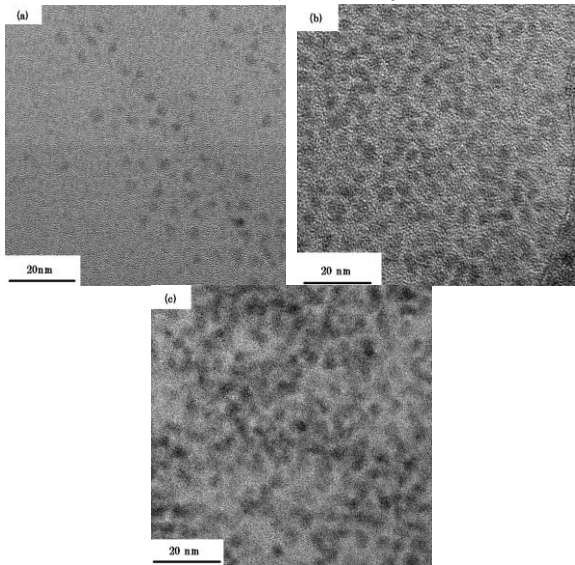


図5 (a) [200°C/0min] (b) [250°C/0min] (c) [300°C/0min]条件で反応させたCdSeナノ粒子のTEM像

(3) 太陽電池デバイス特性

図6および表2にP3HT/CdSeナノ粒子太陽電池の光照射時のJ-V曲線および太陽電池特性パラメータの粒径依存性を示す。粒径が大きくなるにつれて J_{sc} 、FFにわずかな増加が見られ、それに伴い変換効率が若干の増加が確認された。

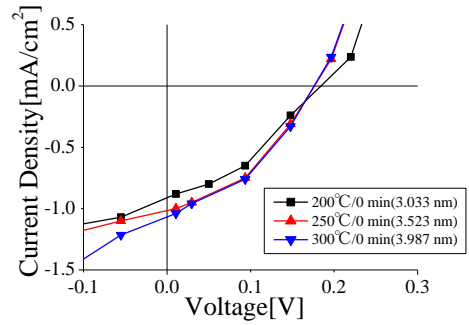


図6 粒径別のJ-V特性

表2 粒径別の各太陽電池パラメーター

CdSeナノ粒子	粒径[nm]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF[-]	PCE[%]
200°C/0min	3.033	0.988	0.178	0.487	0.0857
250°C/0min	3.523	1.004	0.173	0.507	0.0881
300°C/0min	3.987	1.039	0.173	0.508	0.0912

次に、平均粒径3.0033nmのCdSeナノ粒子を用いて作製した太陽電池の光照射時のJ-V曲線および太陽電池特性パラメータの大気暴露時間依存性を図7および表3に示す。大気暴露に伴い太陽電池特性は向上し、30分間大気暴露することで変換効率が最大となり、その後減少する傾向が見られた。これは、大気暴露により一旦は V_{oc} が向上するものの、30分を境にわずかに減少をすることに依るものであるが、併せて J_{sc} の減少も確認され、CdSeナノ粒子表面の不動態化等との関連性を今後明らかにする必要がある。

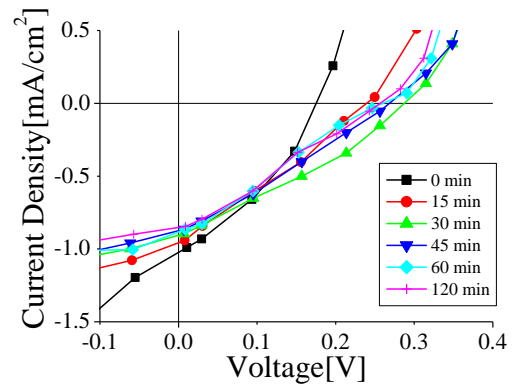


表7 大気暴露時間別のJ-V特性

表2 大気暴露時間別の各太陽電池パラメーター

時間[min]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF[-]	PCE[%]
0	1.024	0.177	0.498	0.0903
15	0.958	0.243	0.495	0.1152
30	0.905	0.295	0.498	0.1330
45	0.884	0.278	0.490	0.1204
60	0.883	0.264	0.488	0.1138
120	0.850	0.253	0.480	0.1032

4. 結言

液相中の化学反応により CdSe ナノ粒子を合成し、その反応温度、加熱時間を変え CdSe ナノ粒子の平均粒径の制御の可能性について調べた。その結果、合成時の反応温度を変えることにより粒径制御が可能であることを明らかにした。電子線回折により今回の反応条件では六方晶系ウルツ鉱型構造のナノ粒子が得られることが分かった。P3HT/CdSe ナノ粒子太陽電池を作製し、その太陽電池特性の粒径依存性について調べた結果、粒径の増加に伴い、JSC、FF および PCE にわずかな増加が確認された。同デバイスの太陽電池特性の大気暴露時間依存性について調べた結果、大気暴露に伴い太陽電池特性は向上し、30 分間大気暴露することで変換効率が最大となり、その後減少することを明らかにした。

参考文献

- [1] Wendy U. Huynh et al. *Science*,295(2002)2425-2427
- [2] W.William Yu et al. *Chem.Mater.* 15(2003)2854-2860
- [3] Matt Law et al. *J.Phys.Chem.C.* 111(2007)18451-18456
- [4] S.Wageh et al. *Physica E.* 16(2003)269-273