

4B08

## P3HT 薄膜への Si ナノ結晶の混合による 光伝導特性の著しい増加：成膜法と界面の効果

(<sup>1</sup>広島大学, <sup>2</sup>高輝度光科学研究センター) ○加治屋大介<sup>1</sup>, 小金澤智之<sup>2</sup>, 齋藤健一<sup>1</sup>

### Enhancement of photoconductivity in Si-nanocrystal/P3HT hybrid film prepared by successive drop casting method

(<sup>1</sup>Hiroshima Univ., <sup>2</sup>JASRI) ○Daisuke Kajiya,<sup>1</sup> Tomoyuki Koganezawa,<sup>2</sup> Ken-ichi Saitow<sup>1</sup>

**【序】** 有機高分子と半導体ナノ粒子の複合膜を活性層に用いた有機/無機ハイブリッド太陽電池は、軽量、フレキシブル、高耐久であり、またナノ粒子による量子サイズ効果やマルチエキシトン効果が期待できる太陽電池として、盛んに研究されている。代表的なポリチオフェン系高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と、シリコン (Si) のナノ構造体を組み合わせた P3HT/Si 太陽電池では、光電変換効率 10%が報告されている<sup>[1]</sup>。更なる高性能化には P3HT/Si 薄膜の光伝導特性の増加とそのメカニズムの理解が重要である。本研究では、液相パルスレーザーアブレーション法を用いて作製した Si ナノ結晶を P3HT に混合し、キャリア移動度が 50 倍増加することを見出した。

**【実験】** Si ナノ結晶は、プロパノール中での Si 基板のパルスレーザーアブレーションにより作製した。Si ナノ結晶溶液を ITO 膜付きガラス上に塗布し、その上に P3HT 溶液を塗布し、P3HT/Si 薄膜を作製した (successive drop casting 法)。比較のため、Si を混合しない P3HT 薄膜も作製した。キャリア移動度は、パルス光伝導法で測定した。光源に Nd:YAG レーザー 2 倍波の波長 532 nm, エネルギー 0.5  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  を薄膜に照射し、正孔の過渡光伝導波形を測定した。また、薄膜の構造を原子間力顕微鏡 (AFM), 電子吸収スペクトル, 振動ラマンスペクトル, 微小角入射 X 線回折 (GIXD), フォトルミネッセンス (PL) 寿命測定, エネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDX), レーザー顕微鏡で測定した。

**【結果と考察】** 図 1 に、P3HT 薄膜と P3HT/Si 薄膜の模式図と移動度の測定値を示す。P3HT/Si 薄膜の移動度が P3HT 薄膜より 50 倍大きいことがわかる。この結果は、P3HT 薄膜へ Si ナノ結晶を混合するとキャリア輸送特性が 50 倍増加したことを示している。

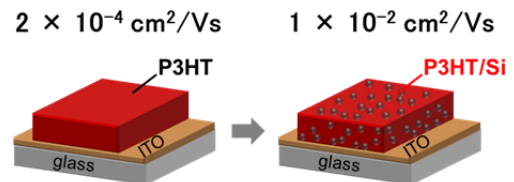


図1. P3HT薄膜とP3HT/Si薄膜のキャリア移動度(正孔)

図 2a に、薄膜表面の AFM 像を示す。P3HT/Si 薄膜ではナノワイヤ状の P3HT が多数見られ、P3HT 薄膜ではナノワイヤが見られない。ナノワイヤは、長軸方向への P3HT 分子の  $\pi$  スタックにより形成されることが知られている。従って、P3HT へ Si を混合すると、 $\pi$  共役面の重なりが局所的に増加することが明らかとなった。また、吸収スペクトル測定 (図 2b, P3HT の  $\pi\pi^*$  遷移) とラマンスペクトル測定 (図 2c, P3HT の

C=C 伸縮振動) からも, Si ナノ結晶の混合による P3HT の凝集が確認された。GIXD 測定からは, P3HT の結晶性増加とチオフェン環の $\pi$ - $\pi$ スタッキングにおける面間隔の減少が確認された (図 2d)。以上より, Si ナノ結晶を P3HT 薄膜へ混ぜると P3HT の結晶性が増加し, キャリア輸送特性の向上が明らかにされた。また, 結晶性増加とチオフェン環の面間距離の低下も同時に観測された。

光伝導測定より, Si ナノ結晶の混合による 80 倍強い過渡光伝導波形, 光電流量の増加が観測された。膜中の Si 分布を SEM-EDX で観測したところ, Si ナノ結晶は膜中に均一に分布していた。蛍光寿命測定より, Si ナノ結晶の混合による P3HT 励起子の短寿命化が観測され (図 3 左), Si 濃度の増加に伴い寿命は更に短くなった。以上より, Si の混合により P3HT/Si ヘテロ界面で励起子が電荷分離 (図 3 右), この電荷分離の増

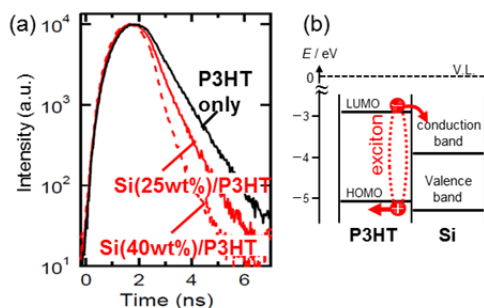


図3. (a) 薄膜のPL減衰 ( $\lambda_{ex} = 453 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 720 \text{ nm}$ )  
(b) P3HT/Si界面での電荷分離の模式図

加が光電流増加を生み出すと判断される。本研究で観測された Si ナノ粒子添加による 50 倍の移動度増加ならびに 80 倍の光電流量増加は, successive drop casting 法で成膜した膜で得られた。この成膜法により, 従来の塗布法と比べ平坦性が 9 倍高く, 結晶性の高い膜が得られた (図 4)。また, 本研究で作製した Si ナノ結晶は表面が炭化水素で覆われていた。炭化水素基で表面修飾された基板上では結晶性の高い P3HT 膜が得られることが過去の研究より報告されている。以上, 炭化水素で表面修飾された Si ナノ結晶を successive drop casting 法で成膜することにより, 結晶性の増加ならびに電荷分離と電荷輸送が向上した。すなわち, P3HT のハイブリッド膜による著しい光伝導特性が見い出された。これらの結果は, 有機/無機ハイブリッド太陽電池の性能向上への基礎データとなることが期待される。

References:

[1] Y. Wu, X. Zhang, J. Jie, C. Xie, X. Zhang, B. Sun, Y. Wang, P. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11968.

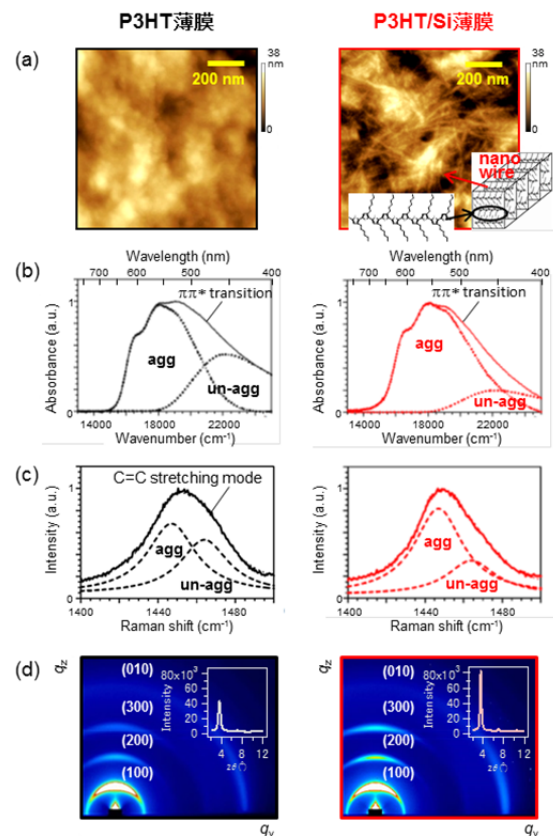


図2. P3HT/Si薄膜(右)とP3HT薄膜(左)の, (a) AFM, (b) 吸収スペクトル, (c) 振動ラマン, (d) GIXD測定結果  
agg: aggregate, un-agg: un-aggregate

加が光電流増加を生み出すと判断される。

本研究で観測された Si ナノ粒子添加による 50 倍の移動度増加ならびに 80 倍の光電流量増加は, successive drop casting 法で成膜した膜で得られた。この成膜法により, 従来の塗布法と比べ平坦性が 9 倍高く, 結晶性の高い膜が得られた (図 4)。また, 本研究で作製した Si ナノ結晶は表面が炭化水素で覆われていた。炭化水

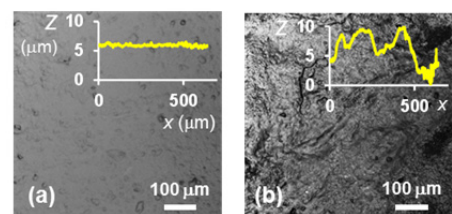


図4. 異なる成膜法で作製したP3HT/Si薄膜の表面粗さ。 (a) 本研究 (Successive drop casting法)  
(b) 従来法のdrop casting法