

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05697

研究課題名(和文) レーザーテラヘルツ放射顕微鏡による太陽電池用トンネル酸化膜の評価と開発

研究課題名(英文) Evaluation and development of tunneling oxide of Si solar cell using laser terahertz emission microscope (LTEM)

研究代表者

望月 敏光 (Mochizuki, Toshimitsu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：30549572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池は高い効率が得られ低コスト化の余地が大きい次世代の太陽電池として注目されているが、有機薄膜を主体とした複雑な構造であるためその特性決定機構に未知の部分が多い。そこでペロブスカイト太陽電池の特性決定機構の解明に資する評価技術としてテラヘルツ放射顕微鏡が有効であると考え、電圧印加でテラヘルツ放射の波形が連続的に変化し、位相の反転も確認した。これはペロブスカイト太陽電池の過渡的なキャリアの運動を光学的に評価できていることの証拠であり、今後ペロブスカイト太陽電池の新しい評価手法として利用できるものと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコン系太陽電池の完成度がコスト的な意味を含めて非常に高まる一方で、鉛ハライドペロブスカイト化合物は高効率低コストかつ軽量の太陽電池の材料の候補として注目を集めその研究が盛んに行われ、その性能も急速に向上している。また、鉛ハライドペロブスカイト化合物はバンドギャップの制御が比較的容易であり結晶シリコン太陽電池とのタンデム用トップセルの材料としても期待されている。このような状況にあってテラヘルツ時間領域分光による半導体評価の応用の可能性を探った所、photo-Dember効果との干渉はあるもののペロブスカイト太陽電池の界面評価にテラヘルツ時間領域分光が応用できる可能性があることを示せた。

研究成果の概要(英文)：Perovskite solar cells are attracting attention as the next generation of solar cells with high efficiency and great potential for cost reduction. However, the mechanisms of their high efficiencies are largely unknown due to their complex structure consisting of ultrathin organic films. Therefore, we believe that terahertz emission microscopy is an effective evaluation technique to help elucidate the mechanisms of high efficiency of perovskite solar cells. We confirmed that the waveform of THz emission changes continuously with the applied voltage, and the phase is reversed at a certain voltage. This is evidence that the transient carrier dynamics of perovskite solar cells can be evaluated optically, and is effective as a new evaluation method for perovskite solar cells.

研究分野：太陽電池

キーワード：テラヘルツ 時間領域分光 太陽電池 ペロブスカイト化合物

1. 研究開始当初の背景

これまでの太陽電池デバイスに関する研究報告の多くは試行錯誤的手法による変換効率の向上を主眼としており、パッシベートされた電極を有する太陽電池でなぜ効率が向上したかをデバイス作成条件の詳細と突き合わせ物理的に評価、解析したものは殆ど無く、パッシベートされた電極の特性が決定される物理的な機構の理解は進められないままであり、とくに作成方法によって特性が大きく変わるトンネル酸化膜など非絶縁性の表面の特性決定機構の理解は不十分であった。そこで、光学的にデバイス表面のキャリアの過渡的応答をテラヘルツ放射の波形として取り出せるレーザーテラヘルツ放射が、こうしたデバイスの特性決定機構の解明に有用な情報を与えるものと期待された。

2. 研究の目的

ペロブスカイト太陽電池は金属ハライドペロブスカイト化合物を活性層とする有機-無機ハイブリッド系の太陽電池であり、小面積であれば高い効率が得られやすく、かつ溶液塗布により大半の層が成膜可能であるため低コストになりうるとも期待されており、盛んにその高効率化、高信頼性が研究されている。一方でペロブスカイト太陽電池は有機超薄膜を蒸着や溶液塗布後の乾燥などにより積層した多層膜構造であり、その特性を決定する機構は未解明な部分が多い。太陽電池の特性は光励起された余剰キャリアがどのような経過をたどり電極に到達するか、あるいは到達しないで再結合してしまうかによって決定されるので、ペロブスカイト太陽電池のキャリアダイナミクスを調べることでその特性決定機構の解明が進むと考えられる。テラヘルツ (THz) 時間領域分光およびフェムト秒 (fs) パルスレーザー励起によるイメージング法、またそれを高空間分解能でマッピングするレーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (LTEM) は、ペロブスカイトを含む物質中のキャリアダイナミクスを評価するために広く研究されてきたが、photo-Dember 効果による少数キャリアの分離の効果が支配的で、太陽電池の特性を議論する上で重要な内部電場についての情報はペロブスカイト単体の薄膜について得られないことが示されてきた。しかし、太陽電池デバイスについては界面の起因する大きな界面電場の存在の可能性があり、また電圧印加条件での測定も可能であるため、LTEM は太陽電池の活性層のバンドベンディングを光学的に評価するためのツールとして使用できるものと期待し、系統的な評価を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、図 1a に示すようなペロブスカイト太陽電池を作成し、レーザー励起テラヘルツ放射を測定した。これは、蒸着された金電極、スピノコートされた 2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン (Spiro-OMeTAD) ホール輸送層、 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 活性層、多孔性 TiO_2 および結晶性 TiO_2 による電子輸送層、そしてフッ化スズドープ酸化スズ (FTO) 透明電極を有するガラス密封ペロブスカイト太陽電池である。図 1b は、文献値より想定される試料のバンド図を示す。LTEM は、Ti-サファイアパルスレーザー、ビームスプリッター、第二高調波発生器、ディレイステージ、X-Y サンプルステージ、低温成長 GaAs フォトコンダクティブモジュール (スパイラルアンテナ付き)、ミラー、およびロックインアンプから構成される。レーザーからの 800 nm パルス光はビームスプリッターによって分離され、一つのパルスは第二高調波発生器を介して 400 nm の波長のパルスに変換され、それから試料を励起する。試料からの THz 放射は GaAs センサーに集光され、もう一つの 800 nm のパルスはディレイステージを通過してセンサーを照射する。800 nm のパルスがセンサーに到達するとセンサーは光電流を生成するが、この際ペロブスカイト太陽電池からの THz 放射が同時にセンサーに到達した場合は、光電流は THz 放射の電場の振幅に応じて変化する。これを利用してロックインアンプを使用して光電流の変化を測定しながらディレイステージを掃引することで THz 放射の波形が測定できるので、電圧を印加しながらその変化を観察した。

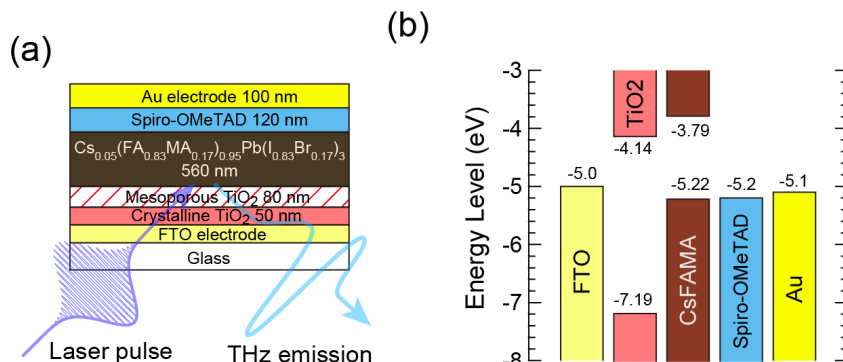


図 1 : 本研究で用いたペロブスカイト太陽電池試料と測定の概要、及びバンド図

4. 研究成果

図 2a のように、さまざまな逆バイアス電圧でのペロブスカイト太陽電池の波形が得られた。14 V の逆バイアス下での測定後に著しいブレイクダウンが観察されたため、15 V 以上の逆バイアス電圧は測定していない。THz 放射の波形は逆バイアス電圧とともに変化し、12 V 以上では波形が反転した。黄色の四角で示される最初のピークは、photo-Dember 効果による少数キャリアの分離と界面電場による加速の両方に関係しており、現時点ではそれらの分離はできていない。周波数応答は図 2b のようになっており変化が無く、センサーの時間応答関数に強く影響を受けているものと考えられる。図 3c は、図 3a の最初のピークの平均強度のバイアス電圧依存性を示す。ピークの強度は逆バイアスによって 6 V まで減少し、それから 10 V まで増加します。平均振幅は 11 V でほぼゼロになり、12 V 以上では波形が反転した。このような変化が観測出来たことから、THz 放射の波形は TiO₂ 層とペロブスカイト層の界面の電場と少なくとも部分的には関連していることが分かる。6 V の逆バイアス下で観察される THz 振幅のディップは、ホールトラッピングなどの物理的に意味のある現象に関連している可能性がある。逆バイアスは、ペロブスカイト層から TiO₂ 層に電子を導く電場であり、photo-Dember 効果による少数キャリアの分離と打ち消し合うはずであるため、逆バイアスの印加がテラヘルツ放射の波形を反転させたことは、単層のペロブスカイト膜のこれまでの結果と異なり、内部電場によるキャリアの加速からの影響が十分に観測可能であることを示す。今後これを活かしてデバイスの特性決定機構上重要なキャリアダイナミクスを更に明らかにしていく。

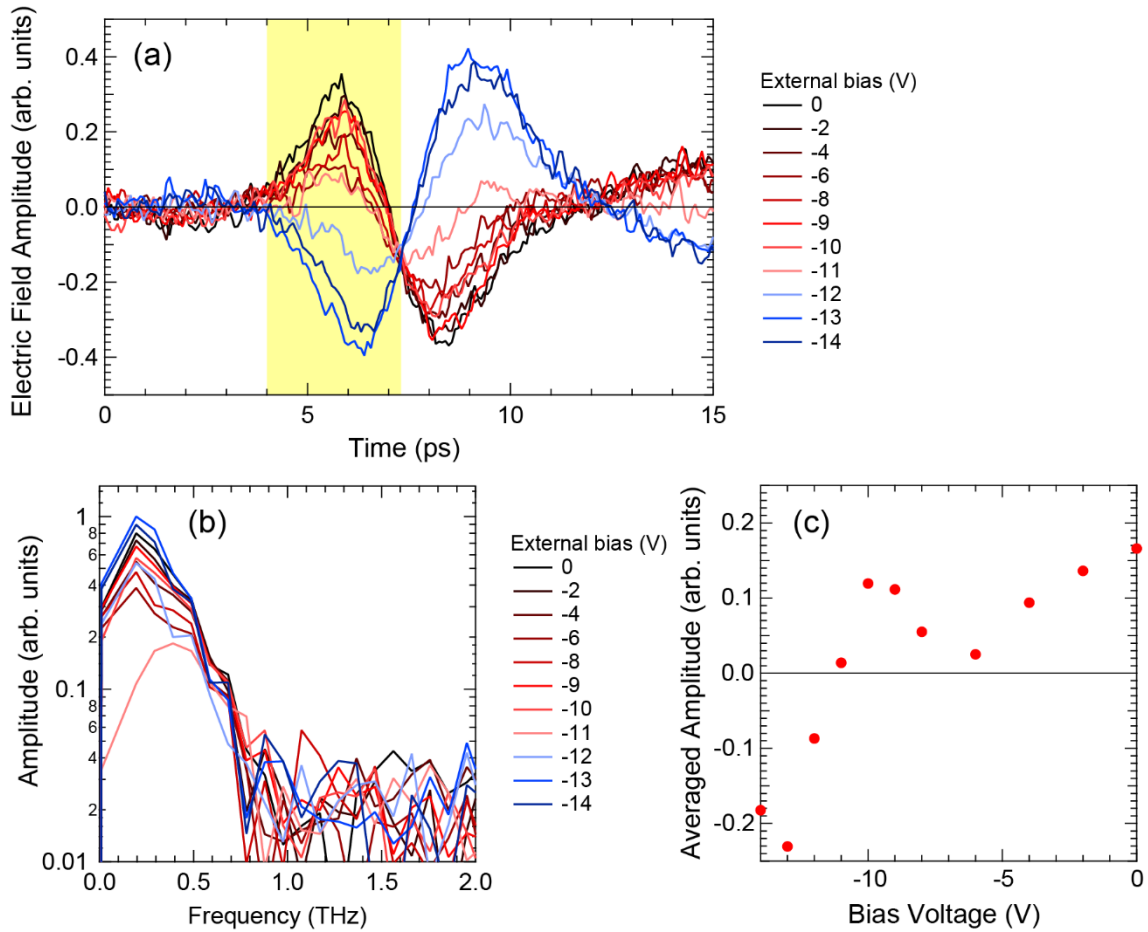


図 2 : 本研究で得られたペロブスカイト太陽電池試料からの THz 放射のバイアス依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mochizuki Toshimitsu, Kawayama Iwao, Tonouchi Masayoshi, Nishihara Yoshihiko, Chikamatsu Msayuki, Yoshida Yuji, Takato Hidetaka	4. 巻 9
2. 論文標題 Instantaneous Photocarrier Transport at the Interface in Perovskite Solar Cells to Generate Photovoltage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photonics	6. 最初と最後の頁 316 ~ 316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/photonics9050316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 望月 敏光、薄 謙志郎、棚橋 克人、高遠 秀尚、川山 巖、斗内 政吉
2. 発表標題 THz時間領域分光によるALD酸化膜の電界効果の評価
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 望月 敏光、薄 謙志郎、棚橋 克人、高遠 秀尚、伊藤 明、中西 英俊、川山 巖、斗内 政吉
2. 発表標題 Evidence of Charge Polarity Reversal in Silicon Oxide Film Deposited by Atomic Layer Deposition
3. 学会等名 EU PVSEC（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------