

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06351

研究課題名(和文)有機・無機ハイブリッド・ペロブスカイト半導体における光照射下電気伝導機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of electrical conduction mechanism under light irradiation in organic-inorganic hybrid perovskite semiconductor

研究代表者

傍島 靖 (Sobajima, Yasushi)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：40397691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ペロブスカイト太陽電池(PSC)の光劣化における入射光キャリア種による影響を評価し、キャリア輸送特性に与える影響を明らかにした。入射光においては短波長領域(紫外)光が光劣化に寄与していることを明らかにし、キャリア輸送評価により伝導性を決定しているイオン種が光劣化よりより多くの影響を受けていることを明らかにした。更に入射光強度を調整し計測を行うことにより、光劣化を除いた光電変換性能評価においても使用することが出来ることを示した。
また、金属ナノ粒子を用いたプラズモン効果を利用することで、紫外光付近における入射光子波長の調整が可能であり、PSC光劣化抑止を可能とすることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、これまで重要な性能評価指標でもある光電変換性能において、今後も慎重な策定基準は必要ではあるが、多種多様な評価手法の実施により物性を明らかにする必要性は高まるものと考えられる。今回、ペロブスカイト半導体の評価において入射光子の強度、エネルギーがデバイス構造にまで影響を与える事を明らかにし、さらに入射光子量を調整することで劣化の影響を取り除くことが可能であるという将来の研究への知見の構築ができたものと考えられる。この点は非常に社会に与える影響があるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we evaluated the effect of incident photocarrier on the photo induced degradation of perovskite solar cells (PSC) and the effect on carrier transport properties. It was indicated that light in the wavelength region shorter than 400 nm of the incident light strongly contributes to photodegradation and carrier transport evaluation revealed that ionic species, whose conductivity is determined, are mainly affected. Furthermore, it was also shown that by adjusting the incident light intensity and measuring it, it can also be used in the photoelectric conversion performance evaluation excluding photodegradation. Finally, it was shown that the LSP effect using metal nanoparticles can be used to exchange the incident photon wavelength near the ultraviolet light and the possibility to suppress PSC photodegradation.

研究分野：半導体工学

キーワード：ペロブスカイト半導体 光劣化 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CH₃NH₃PbI₃(以下 MAPbI₃)に代表されるペロブスカイト太陽電池は次世代太陽電池材料として注目され、短期間で初期変換効率 22%超を達成している。しかしながら発電システムに取り入れる際に最も必要な太陽光に対する長期安定性確保が求められており、光に対する構造変化、電気的・光学的変化、さらには性能向上と平行して耐光性確保に向けた研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜シリコン材料における知見を元に、交流インピーダンス法を用いた複素インピーダンスの広帯域での周波数応答を計測し、同半導体のキャリア輸送機構を解明する。さらに光耐久性向上を目指して、局在表面プラズモンを応用した新規基板構造の形成を行う。

3. 研究の方法

本研究では、まず太陽光スペクトルの中でどの波長領域の光が有害かを明らかにすることをを行った。さらに光劣化前後における各種キャリアに対する挙動についての研究を行った。

以上の知見を基に将来の高性能化および光に対する耐性強化を目的として、金属ナノ粒子による局在表面プラズモン現象を利用した光導入側新規電極構造の試作を行った。

4. 研究成果

本研究では、MAPbI₃を光電変換層として用いた PSC 太陽電池を作製の上、光劣化実験および性能評価試験を行った。さらに、光入射光子制御技術として金属ナノ粒子および新規透明酸化膜材料である InTiO₂を用いた局在表面プラズモン採用基板の試作を行った。以下にその代表的な作製方法を示す。

1. CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)光電変換層太陽電池作製

本研究で用いた MAPbI₃ を用いたペロブスカイト太陽電池 (PSC)は次の要領で作製した。図 1 に PSC の基本構造を示す。PSC には、様々な構造が報告されているが、一般にはガラスの上にフッ素ドープ酸化スズ(FTO)、Compact TiO₂、Mesoporous(以下 Meso) TiO₂、ペロブスカイト、HTM(Hole transport material、本研究では PTAA を使用)を順に製膜し、その上から裏面電極として Au を蒸着することで作製される。FTO は透明電極として用いられ、高い可視光領域での透明性と電気伝導度を示す。FTO 以降の各層は、有機溶媒に溶かしこんだ各材料を塗布、焼結し作製した。Compact TiO₂ 層(以下、下地層)は、FTO に注入された電子がペロブスカイト層界面に存在するホールと再結合するのを防ぐために FTO とペロブスカイト層を分離するための層である。また、Meso TiO₂ 層、HTM 層はそれぞれ n 層、p 層のような働きをし、電荷輸送を行う。ペロブスカイト層は光を吸収し電荷分離、さらに電荷輸送を行う。なお、本研究で作製したペロブスカイト太陽電池において、光はガラス側、即ち n 層側から入射する。

基本的な発電性能試験として、光照射下 J-V 特性評価を実施した。PSC はシリコン材料と比較して光応答性が遅い事が知られており、各測定点での測定開始のタイミングを制御するため、自作した制御ソフトを用い測定点における計測開始のタイミングを制御の上、電流モニター内蔵の電圧源にて計測した。光源としては AM1.5, 100 mW/cm² の疑似太陽光を用いた。PSC における光劣化現象は湿度および温度制御のため、窒素充填雰囲気下にて計測を行った。

局在表面プラズモン現象 (LSP) は、金属ナノサイズの粒子を配置した構造を有し、金属ナノ粒子形状や周辺媒質などの要素で特定の入射光波長を金属ナノ粒子周辺で偏向し、異なる波長成分を増強することができる。この波長変換作用を応用して、現在では特に光通信での応用などの期待されている。本研究では本研究で明らかになった 400 nm 程度の紫外光の波長を可視光領域程度に変換し劣化要因を押さえるため、Ag 薄膜を出発とし、ラピッドサーマルアニール(RTA) プロセスによる Ag ナノ粒子の作製により、AFM による表面観測および基板の反射・透過率評価によりその有用性を評価した。

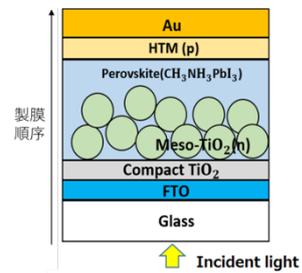


図1 MAPbI₃を用いたペロブスカイト太陽電池構造

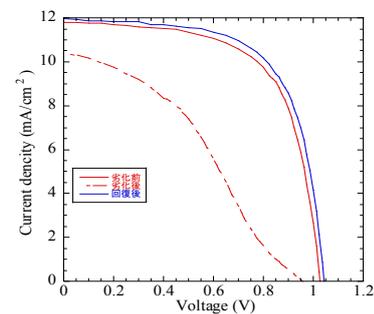


図2. 光劣化前後における PSC 太陽電池の光照射下 J-V 特性への影響と 12 時間暗所放置による発電特性回復現象。光劣化は紫外光源にて実施。

2. 結果および考察

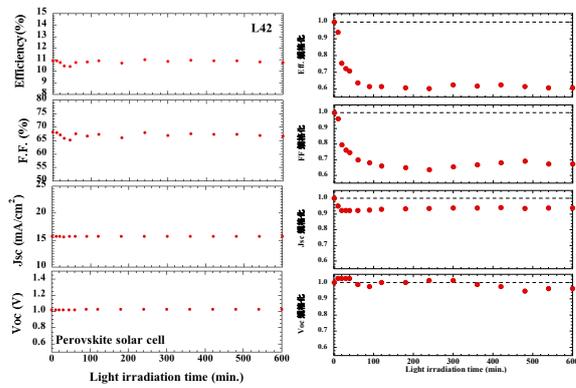


図3. ペロブスカイト太陽電池における光劣化現象. 光源: 疑似太陽光 (AM1.5, 100 mW/cm², 室温, 窒素雰囲気中) (左)紫外光遮断(420 nm カット)状態、(右)フィルターなし

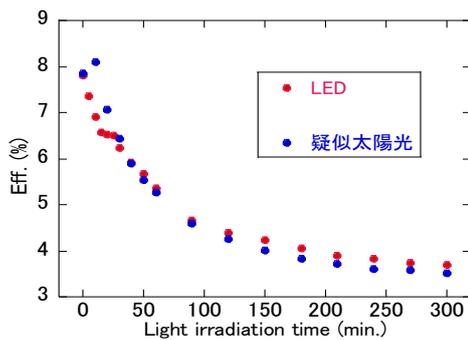


図4. 疑似太陽光・紫外光源をそれぞれ用いた照射時間に対するPSCの光電変換性能への影響比較.

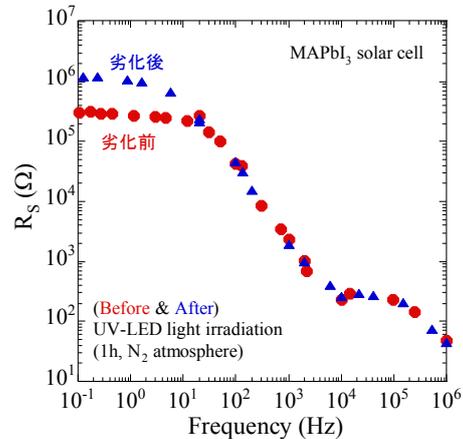
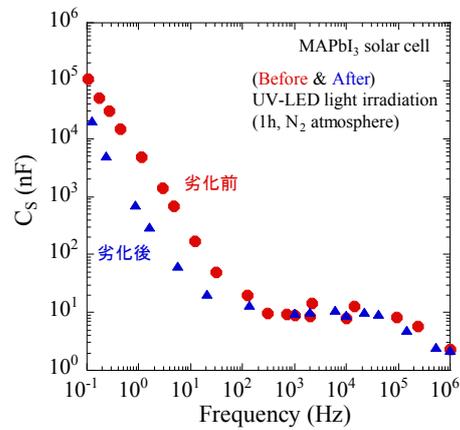


図5. 光劣化前後における電気容量(上)および抵抗成分(下)の周波数特性.

2.1 入射光光子に対するペロブスカイト太陽電池の光劣化挙動

光照射下におけるPSCのJ-V特性光劣化挙動について図2に示す。光発電特性は光照射開始10分程度で明確な性能低下を示す。しかし同現象は、1時間程度の連続光照射による性能低下を確認した後、光照射を停止の上暗所で一晚程度放置しただけで発電性能は回復する。この回復現象は、完全な性能回復ではなく、繰り返し劣化を実施することで回復量は低下するため、短期的な光劣化現象と長期的な劣化現象は性質が異なる現象である。本質的な劣化は長期安定性の部分であるが、本研究では1時間の短期劣化部分に注目し実験を実施した。

また、PSCの劣化現象は、図3に示すように400 nm以下の紫外領域の光を遮断して光照射を行った場合、光劣化現象は著しく低減される。即ち紫外領域の高エネルギー光の光電変換層(MAPbI₃)を低減することで、光劣化現象は抑制可能であると考えられる。ただ、同領域の高エネルギー領域の光を単純に遮断した場合、発電量がおおよそ2割程度低減してしまうため、出力低減抑制に向けた施策が必要となる。

2.2 PSC 光劣化前後における光生成キャリアへの影響

PSCの光劣化の原因には、太陽光スペクトル中の高エネルギー特に420 nmまでの短波長領域の入射光子量が重要である。そこで、太陽光と紫外光のそれぞれを個別に照射した場合における光劣化挙動の比較検証を行った。図4は紫外光源として安価な350 nm程度にピーク波長を持つ紫外LEDを用いている。参照として疑似太陽光を用いた場合の光照射時間に対する変換効率変化を示す。尚、紫外LEDの光量は疑似太陽光に含まれる紫外光強度とほぼ同等である。また、光電変換性能評価は疑似太陽光を用いるなど同一の条件下で実施した。図より、光劣化に寄与する総光強度は異なっているにもかかわらず、光劣化は紫外領域の光量(紫外光領域の入射光子数)を同程度にすることで、照射時間に対し同様の推移を示した。この結果は、PSCにおける光劣化現象は420 nmまでの紫外領域における光が支配的であり、可視光を含む長波長領域の光子ではほとんど光劣化現象には寄与せず、同領域での光電変換特性は長期安定性を示す。また、特殊、かつ高価な疑似太陽光を用いることなく紫外光源により光劣化現象を再現することが可能であることを示している。

図5に紫外光によって劣化したPSCにおける、直列抵抗および直列電気容量に関する周波数変化を示す。図より、10² Hzを超える正孔や電子の寄与が支配的な高周波領域では、光劣化前後における両測定値には大差は生じない、ただし10¹ Hz以下の特にイオン伝導が支配的な低周波領域では、明確な光劣化による低減現象が確認された。この結果はフィッティングによるキャリア輸送特性評価による評価によってもより明らかになっている。光照射によるPSCにおける短期間の劣

化現象は、アモルファスシリコンにおける膜内欠陥生成によるキャリア移動度の低下に起因した劣化現象ではなく、ペロブスカイト結晶構造内のイオン、即ちペロブスカイトイオン結晶構造が紫外光照射により一時的に歪みが生じ、実効キャリア数の低下を引き起こしていることが示唆される。従って、完全な不可逆的な現象ではなく、構造歪みの原因である紫外光の照射を止め、一定期間の緩和時間を与えることで、光電変換性能が回復する現象の一因となっていると考えられる。ただし、長期大気中放置によっても劣化現象は生じており、PSC における劣化現象の相互理解も含めて今後評価する必要がある。

2.3 PSC における光照射強度および観測緩和時間による性能評価指標

前項までの光電性能評価試験では、光照射後光電変換層内の結晶構造安定化に一定光照射後に数秒程度の時間を要する。PSC の研究者の間では光 J-V 特性の計測に開放電圧側、または短絡電流側から計測を開始する際に光電変換性能が安定しないため、ヒステリシスループとして実験を実施している。この光応答の不安定性についても結晶作製プロセスの見直しや、新規材料の採用により将来克服可能とされているが、光に対する構造安定性を獲得することで実現すると推察される。いずれにしろ、光照射時間により光電変換性能が変化する以上、安定的な光電性能評価は難しく、このことが同分野の発展の妨げの一因と考えられる。従って、特に光照射開始時間および光照射強度に対する光電変換性能のパラメータへの影響を示した。

フィッティングに用いた式は以下の通りである。

$$f(\Delta t) = a - b \cdot \exp(-c\Delta t) \quad (a)$$

このとき、a、b、c は任意常数である。図 6 は、計測データ(光照射下 F.F.)に対する式(a)のフィッティング例である。任意定数の選定により、光の照射強度および緩和時間は一定関数のフィッティング曲線に乗る。PSC の光劣化現象は重大な研究対象であるが、同現象はペロブスカイト半導体自体の性能解析を実施する上では、正確な評価実施を妨げている。上記の結果は、評価の上で

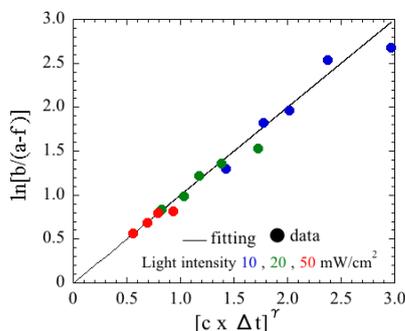


図 6. 光入射強度および測定開始待機時間に対する太陽電池特性(光照射下 FF 特性)への影響

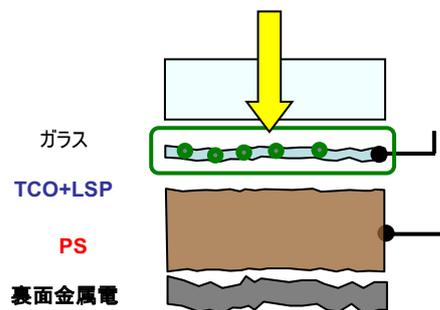


図 7. 薄膜太陽電池における局在表面プラズモン応用型構造のイメージ図。図中中央に配置された金属ナノ粒子により、入射光を制限する。

劣化要因となる光エネルギーを必要とする

測定(例えば内部量子効率計測)であっても、入射光子数(入射光強度)を制限することにより、安定的な解析を行い、その上で入射光子数に対するフィッティング関数を用いることである程度有用な知見を得ることは可能であることを示しており、系統的な計測や緩和時間短縮を図る上でも重要な指標となりうる成果である。

2.4 局在表面プラズモン現象を利用した入射波長制限新規基板の開発

光劣化現象による発電性能低下抑止には、光学フィルターを用いた手法が一見単純ではあるが、同時に明らかな光電変換性能低下を引き起こすため有効ではない。局在表面プラズモンを用いた光波長変換は、入射光子を調整し、これまで困難とされた PSC を含む太陽電池における光劣化および光電変換性能低下抑止を両立する手法とされる。

本研究では、PSC 太陽光発電における金属ナノ粒子径の適用範囲を明らかにすることを意識し、太陽電池デバイスの光入射側に金属ナノ粒子を配置し、更に周辺媒質を意識し、透明電極材料の膜厚による影響も調査した。LSP を用いた薄膜太陽電池における構造図を図 7 に示す。図中の金属(Ag)ナノ粒子は抵抗加熱蒸着による極薄膜を基板上に堆積させたのち、真空中の高速加熱法(RTA)によりナノ粒子化させる。また、透明導電膜材料には薄膜シリコンにて使用実績があるAZOや、長波長領域での高透過率が期待される Ti ドープ ITO(InTiO)を使用した。これらの膜厚はプラズモンによる効果が周辺媒質周辺に強く現れるため、可能な限り膜厚を薄くした。

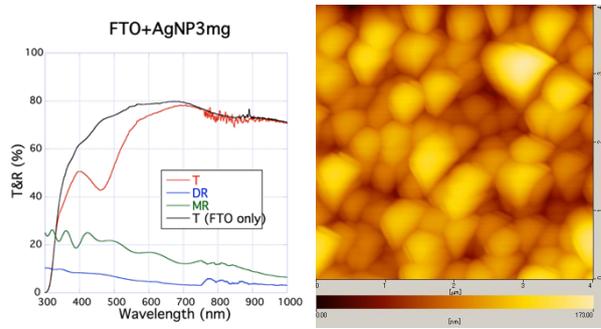


図 8. ガラス基板(透明導電膜 FTO 付)上に作製した LSP 構造基板の表面像(右)と透過・反射率スペクトル.

図 8 に透明導電膜上に金属ナノ粒子を作製した際の表面形状を AFM にて観測した結果を表す。図より RTA より作製した金属ナノ粒子は球体形状を形成指定いることが分かる。さらに粒子径は 300-400nm 程度であり、透明導電膜の屈折率と併せ、計算で紫外線を偏向する際に期待されるナノ粒子を実現できていると考えられる。同構造は当初は付着力の弱いガラス基板上のみの作製であったが、RTAの実施条件を低圧窒素雰囲気中、加熱温度を 250°Cと限定することにより、蒸着時の銀薄膜の膜厚を 25nm 以下の範囲であれば再現性よく金属ナノ粒子を作製することができる。

また、金属ナノ粒子の作製により透過率スペクトルにおいて 2 つのピークを持つ波形に変化した。また、そのピークは光劣化要因となる 300 -400nm 付近であり、ナノ粒子径の制御により、ピーク波長位置は調整可能である。2 つのピークの出現は当初予想されたプラズモンの効果ではなく、本手法で示した金属ナノ粒子の作製手法では基板平面および鉛直方向において径の異なるため、ピーク波長を 2 つ持つ透過率スペクトルを示したと考えられる。

実際の局在プラズモン利用基板を用いたデバイス作製時には、金属ナノ粒子周辺には透明導電膜やペロブスカイト半導体などの空気とは異なる媒質が塗布されるため、金属ナノ粒子径の設計には周辺媒質による効果を考慮する必要がある。PSC 作製手法は各種報告されているが、少なくとも光電変換材料および HTM 層の作製には 200°C程度の製膜温度が必要とされ、金属ナノ粒子の作製条件範囲内にある。周辺媒質による光学特性変化を検証するため、模擬構造として金属ナノ粒子直上に透明導電膜材料をマグネトロンスパッタリングにより作製し、更にペロブスカイト材料を試験的に製膜した場合の結果を示す。

図 9 はガラス基板上に、透明導電膜/銀ナノ粒子/透明導電膜を作製した場合の透過率測定結果である。また、比較として表面側の透明導電膜の堆積前の透過率も示す。図より、表面の透明導電膜の存在により空気の場合と比べ、ピーク波長位置が異なっていることが分かる。周辺媒質が空気から透明導電膜に変化した結果であり、図 10 に示した Ag 膜厚変化による金属ナノ粒子径制御および透明導電膜(InTiO)の膜厚制御によるナノ粒子周辺媒質制御により、金属ナノ粒子径制御によるプラズモンピーク波長 λ の制御は可能である。マグネトロンスパッタリングにより必要となる酸化物半導体の設計膜厚は、金属ナノ粒子を被覆する 10nm 程度と薄膜化が可能である事が示された。この結果はいずれも計算による試算と一致し、同構造を用いた太陽電池デバイスの実現には、計算や試作による検討を重ねることで系統的に制御が可能である事が分かる。

また、同構造による表面 RMS ラフネスは数 100nm にもなるため、局在表面プラズモンを用いた基板上には緻密な薄膜を形成できる手法、さらに溶液による製膜時に、ピンホールが形成されない製膜条件の選定が必要となる。今後、実デバイスでの試作をすすめ同デバイスの劣化速度低減作用の検証を行う予定である。

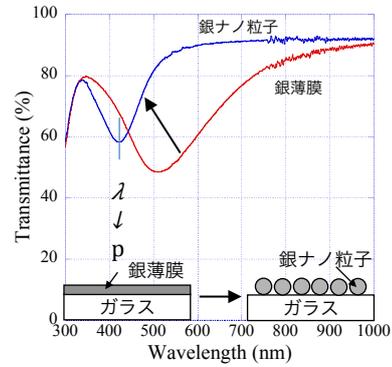


図 9. ガラス基板上に作製した Ag 薄膜(赤)と Ag ナノ粒子(青)における透過率スペクトル

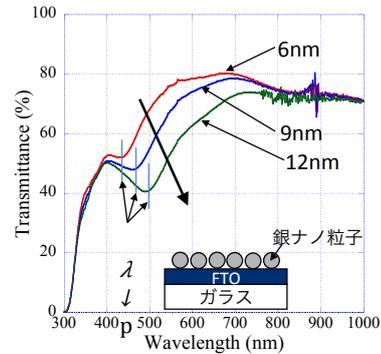


図 10. 銀膜厚の違いによる光透過率への影響

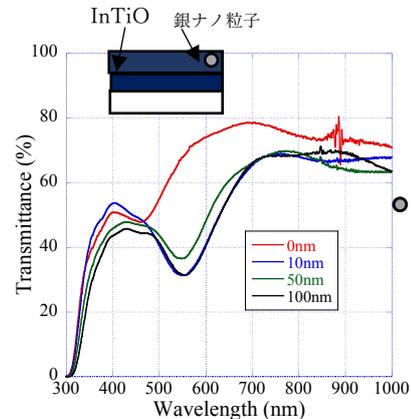


図 11. InTiO 膜厚の違いによる局在プラズモン利用方基板における透過率の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 吉田 弘樹、大橋 史隆、亀山 展和、傍島 靖、原 由紀子、増田 淳、野々村 修一
2. 発表標題 太陽電池モジュールにおける電圧誘起劣化箇所の一検討 フィンガー電極近傍での局所的劣化の可能性
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橘 泰至、豊田 丈紫、大橋 史隆、吉田 弘樹、傍島 靖、亀山 展和、増田 淳、野々村 修一
2. 発表標題 太陽電池モジュール内部の電界および電流分布解析による高抵抗ガラス層を用いたPID抑制効果の検証
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伏屋 亮、大橋 史隆、吉田 弘樹、傍島 靖、亀山 展和、橘 泰至、増田 淳、野々村 修一
2. 発表標題 ガラス膜を形成したカバーガラスを用いた太陽電池モジュールの電圧誘起劣化抑止効果の評価
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田 清志郎、Htay Win、Go Sian Huai、Aster Rahayu、大橋 史隆、傍島 靖、吉田 弘樹、原 由紀子、増田 淳、野々村 修一
2. 発表標題 逆バイアスパルス電圧印加による結晶シリコンモジュールの電圧誘起劣化回復試験の最適化
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 傍島 靖、北野 大介、久保田 晴香、兒玉 光平、松田 彰久、岡本 博明
2. 発表標題 微結晶シリコン高速度製膜時におけるガス気相温度評価 (6a-A204-6)
3. 学会等名 2017年 第78回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Sobajima, H. Kubota, A. Matsuda, H. Okamoto
2. 発表標題 Film growth process of device grade microcrystalline silicon photovoltaic layer at high rate
3. 学会等名 GREEN 2017 (Global research efforts on energy and nanomaterials) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Sobajima, H. Kubota, A. Matsuda, H. Okamoto
2. 発表標題 Gas temperature determination at microcrystalline silicon film growth under high growth rate condition using VHF-PECVD method
3. 学会等名 27th international Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017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