

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18042

研究課題名(和文) その場表面電位計測によるペロブスカイト太陽電池の動作原理解明

研究課題名(英文) Characterization of perovskite solar cell using in-situ Kelvin probe force microscopy

研究代表者

石田 暢之 (Ishida, Nobuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：10451444

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)：ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いた、太陽電池計測のためのその場電位計測技術を構築し、ペロブスカイト太陽電池の評価へ応用した。構築したシステムを用いて、光照射に伴うポテンシャル分布の変化を明瞭に観察し、かつ、定量的に測定することに成功した。また、光照射によって生じる変化分のみを抽出することでp-n接合の空間認識が可能であることを実証した。この手法を用いた評価から、p-n接合の位置(電荷分離が生じる場所)はペロブスカイト太陽電池の構造や材料組成によって変化することが分かった。今後はより多くのデバイス进行评估することで、その要因を解明することがデバイス設計指針を得るために重要となる。

研究成果の概要(英文)：We have developed an in-situ measurement system for characterizing electrical potential distribution in perovskite solar cells. With this technique, we succeeded in visualizing the change of the potential distribution arising from a light irradiation in a quantitative manner. Furthermore, we demonstrated that the position of p-n junction can be determined by taking the difference of potential profile between dark and light irradiation conditions. We found that the position of p-n junction varied depending on the structure of the perovskite solar cell and composition of the materials. For future work, we have to clarify the cause of the variation of the p-n junction position to obtain design criteria for further improvement of the device performance.

研究分野：表面物性計測

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 ケルビンプローブフォース顕微鏡 その場電位計測

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン太陽電池に代わる次世代太陽電池の研究開発競争が世界中で行われている。その中で近年急激に注目を集めているのがハライド系有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイト半導体を用いた太陽電池(ペロブスカイト太陽電池)である。ペロブスカイト半導体は2009年に初めて太陽電池材料として使用され、わずか2-3年の間にエネルギー変換効率が20%を超える勢いであり、実用化も視野に入っている。しかしその一方で、高い効率をもたらす鍵となる基礎的な物性や光電変換過程の理解はほとんど進んでいない。さらなる性能の向上を図るには試行錯誤に頼った作製手法ではなく、エネルギー変換効率の限界を決定している要因を明らかにし、物理的知見に根ざしたデバイス設計・構造制御を行うことが重要である。

ペロブスカイト太陽電池の基本構造は、透明電極 | 電子輸送層 | ペロブスカイト半導体層 | ホール輸送層 | 電極から構成される。その動作原理はいわゆる p-i-n 接合型太陽電池と同様と考えられているが、詳細は不明な点が多い。例えば、「どこに p-i-n 接合が形成されるのか」、「どこで電荷分離が生じるのか」など基本的なことが分かっていない。また、開回路電圧(OCV)が大きいことがペロブスカイト太陽電池の特徴の一つであるがその要因も分かっていない。これらの不明な点を解明するためには、マクロな電流-電圧計測(I-V計測)では不十分であり、試料内部(太陽電池接合)におけるポテンシャル分布やその照射時の変化を系統的に調べることが必要である。しかし、これまでデバイス動作下で太陽電池接合のポテンシャル分布を高空間分解能で測定した例はほとんどなく、ミクロなレベルでの光電変換過程の理解はほとんど進んでいない。

### 2. 研究の目的

これまでのペロブスカイト太陽電池のデバイス開発はエネルギー変換効率の改善を目的とした現象論的アプローチ(試行錯誤)が主流であった。そこで、本研究ではデバイスの最高性能を引き出すために、動作原理の解明、問題点の洗い出しを行い、物理的理解に根ざした最適なデバイス構造を提案することを目的とする。具体的には、デバイス動作状態(照射下 or 電圧印加状態)で測定可能なケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて、ポテンシャル分布のオペランド計測を高空間分解能で行う。これにより p-i-n 接合の空間認識や電荷蓄積状態を系統的に調べ、ミクロな視点から光電変換過程におけるキャリアの輸送特性を解明する。

### 3. 研究の方法

本研究では、p-i-n 接合に沿ったポテンシャル分布を直接計測するために、断面 KPFM の手法を用いる。そこでまず、デバイス性能を

損なうことなく、かつ、平坦な断面を作製する技術を開発する。また、併せてオペランド断面 KPFM 計測のためのシステムを構築する。その後、様々なデバイス動作状態(照射下、バイアス印加時)で、ポテンシャル分布の計測を系統的に行う。特に、暗状態および照射下で電位分布を計測し、その変化から、p-i-n 接合の位置や開回路電圧発生箇所の特性を試みる。様々な、太陽電池デバイス構造において同様の計測を行い、データを解析することで、光電変換過程の基礎原理の理解を深める。また、エネルギー変換効率の限界を決定している主な要因を明らかにし、デバイス設計指針の提案を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 断面作製技術の確立

透明電極がコートされたガラス基板上に作製したペロブスカイト太陽電池を評価対象に用いた。断面 KPFM のための試料作製は基板にダイヤモンドペンでキズをつけ、破断することで行った。実験当初は、デバイスを損傷させないように注意をはらい、キズを基板裏面につけて破断を行った。しかし、その場合、得られる断面形状の凹凸が数 100 nm ~ 1 μm と大きく、得られるポテンシャル分布計測結果の再現性が低いことが分かった。

そこで、基板表面側(デバイス成膜側)にキズを付ける方法に変更したところ、凹凸が 100 nm 以下の断面(図1)が再現良く得られることが分かった。これにより、データの再現性・信頼性が大きく向上した。

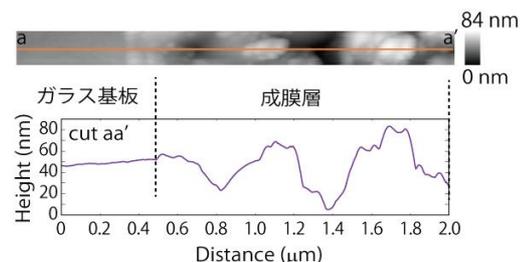


図1: ペロブスカイト太陽電池断面(破断により作製)で得られた表面形状像。

その他に、クロスセクションポリッシャーを用いたアルゴンイオンエッチングを行うことで、表面平坦化を試みた。この手法を用いると、表面形状はさらに平坦になり KPFM 像に材料依存のコントラストが明瞭に観察された。しかし、ほとんどの場合エッチング後にデバイス性能が劣化してしまい(OCVが0になってしまう)その後のオペランド計測は難しいことが分かった。

#### (2) KPFM 計測系の構築

ペロブスカイト太陽電池中に形成される p-i-n 接合の位置を決定するために以下の2つの手順で計測を行った。

(i) 開回路状態において、暗状態および光照

射下でそれぞれ成膜方向(p-i-n 接合)に沿って KPFM 計測を行う。

(ii) それぞれのデータからポテンシャルプロファイルを取得し、さらにその差分を計算する。

得られる差分プロファイルにおいて、ポテンシャル分布が変化する位置において電荷分離が生じると期待される。

計測の結果、暗状態と光照射状態でのポテンシャル分布の変化を観察することに成功したが、p-i-n 接合両端に生じる変化分がマクロに観察される開回路電圧よりも非常に小さいことが分かった(理論的には一致しないとならない)。この原因を調査したところ、KPFM 計測に使用しているレーザー光(カンチレバーの変位を検出するために使用)がわずかながら測定試料側へ漏洩し、完全な暗状態が実現できていないことが分かった。ペロブスカイト太陽電池は弱い光でも大きな開回路電圧を生じる(0.5 V 以上)ため、微弱な漏洩でも、この影響が大きく出ることが分かった。

そこで、暗状態の計測を光照射の影響が出ない(電極間のフェルミレベルが一致するため)短絡回路状態で行うこととした。その結果、暗状態と光照射状態のポテンシャルの変化が大きくなり、その変化分は開回路電圧と一致することが分かった(図2)。また、この結果から、構築した KPFM 計測系によりデバイス動作状態のポテンシャル分布を正確に計測できていることを確認することができた。

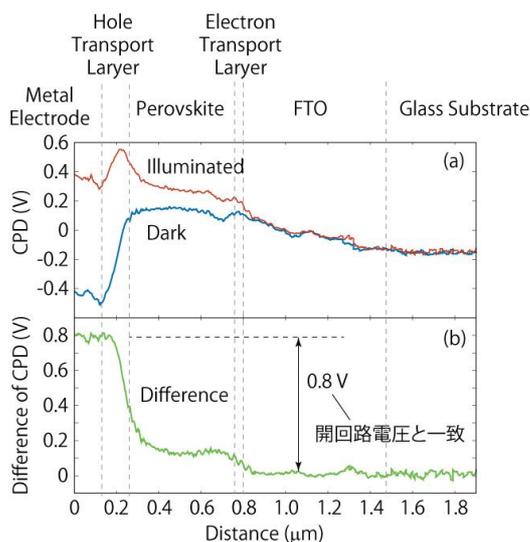


図 2: (a) 暗状態と光照射時のポテンシャルの分布計測、(b) 暗状態と光照射時のポテンシャルの差分。FTO 層と金属電極部の変化分が、開回路電圧 0.8 V と一致した。

### (3)p-i-n 接合位置の決定

ペロブスカイト太陽電池で最もよく用いられ、高い変換効率を示す porous TiO<sub>2</sub> を electron transport layer として用いた構造

において KPFM 計測を行い、p-i-n 接合の位置決定を試みた。

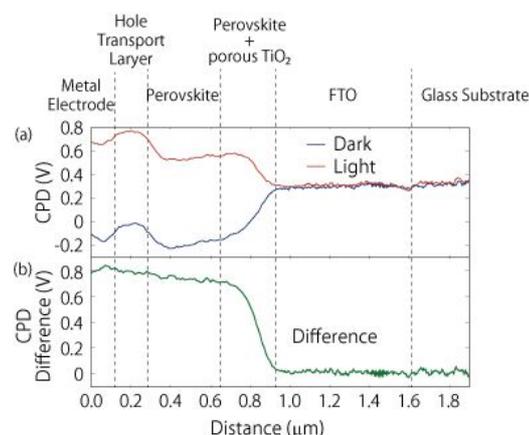


図 2: (a) 暗状態と光照射時のポテンシャルの分布計測、(b) 暗状態と光照射時のポテンシャルの差分。

図 3(b)に示す通り、Perovskite+porous TiO<sub>2</sub> 混合層において、大きなポテンシャル変化が生じていることが分かる。その他の界面では差分ポテンシャルはほぼフラットな形状を示した。この結果は、このペロブスカイト太陽電池は p-i-n 接合型ではなく、p-n 接合型の動作特性を有していることを示している。また、その p-n 接合界面は TiO<sub>2</sub> とペロブスカイト層の間にあると考えられる。つまり太陽電池動作で最も重要な素過程である電荷分離は Perovskite+porous TiO<sub>2</sub> 混合層で生じていると考えられる。

また、電池構造や材料組成を変えて同様の測定を行ったところ、p-n 接合の位置が構造や組成によって変化することが分かった。例えば、図 2 に示す構造のペロブスカイト太陽電池では、ポテンシャル変化が hole transport layer とペロブスカイト層の界面で生じている。そのため、p-n 接合もその界面に形成されていると考えられる。

これまで、ペロブスカイト太陽電池の動作原理は構造や組成によって変わらないと考えられてきた。しかし、本研究の結果、構造や材料組成によっても動作原理が変化する可能性が示唆された。今後さらなるデバイス最適化を行うためには、それぞれのデバイス構造や材料組成において p-n 接合の位置を計測し、最も重要な役割を果たす界面を最適化が必要だと考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Yoichiro Ogata, Daigo Itoh, Daisuke Fujita “Direct Visualization of Internal

Electrical Potential of Lithium Ion Battery Cathode using in-situ Kelvin Probe Force Microscopy” The 2nd international symposium on Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, Osaka University (Suita, Osaka), (17-19 Jan. 2017)

Nobuyuki Ishida, Masafumi Jo, Takaaki Mano, Takechi Noda, Yoshiki Sakuma “Direct visualization of the N impurity state in dilute GaNAs using cross-sectional scanning tunneling microscopy”, ISPlasma/IC-PLANTS2016, Nagoya University (Nagoya, Aichi) (6-10 Mar. 2016)

石田 暢之、増田 秀樹、藤田 大介「走査型プローブ顕微鏡によるエネルギー変換・貯蔵デバイスのオペランド計測」、2015年真空・表面科学合同講演会、つくば国際会議場(茨城県つくば市)(2015年12月1日～3日)

石田 暢之、藤田 大介「KPFM測定における探針平均化効果の評価」、第76回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)(2015年9月13日～16日)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石田 暢之 (ISHIDA, Nobuyuki)

物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：10451444

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし