

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13795

研究課題名（和文）動作時太陽電池の高精度電子線ホログラフィー観察

研究課題名（英文）Operand observation of electric potentials in solar cells by high-precision electron holography

研究代表者

穴田 智史（Anada, Satoshi）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・上級研究員

研究者番号：40772380

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）：動作時太陽電池の電子線ホログラフィー観察を実現するため、透過電子顕微鏡内の試料への光照射と電圧印加を同時に実施できる試料ホルダーを開発した。この試料ホルダーを用いて、電圧印加時のGaAs太陽電池素子構造の電子線ホログラフィーその場観察を行い、太陽電池内部の電位分布変化を高確度且つ高精度に計測することに成功した。また、光照射下のGaAs太陽電池素子構造を電子線ホログラフィー観察することで、光起電力効果の起源である電位分布変化を定量的に評価することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光起電力効果に伴う電位分布変化の観察に成功した本研究の成果は、太陽電池の動作過程や発光メカニズムを解明する上で重要である。また、太陽電池の高性能化にも役立つことも期待できる。本研究で開発した透過電子顕微鏡内光照射技術は、太陽電池だけでなく、光触媒反応や光誘起相転移など様々な光誘起現象のその場観察への応用も期待できる。

研究成果の概要（英文）：I developed the specimen holder enabling light irradiation and voltage application simultaneously to a specimen in transmission electron microscopy to achieve operand observation of electric potentials in solar cells by electron holography. I used this holder to observe electrically-biased GaAs solar cells in the dark with electron holography and succeeded in measuring electric potential changes in the solar cells accurately and precisely. Furthermore, I applied this holder to the observation of the GaAs cells under artificial sunlight and quantitatively visualized potential changes due to the photovoltaic effect.

研究分野：電子顕微鏡による材料解析

キーワード：太陽電池 電子線ホログラフィー オペランド観察

1. 研究開始当初の背景

近年，エネルギーセキュリティや地球環境問題への意識がますます高まっており，再生可能エネルギー利用システムに関する研究開発が世界各国で活発化している．再生可能エネルギー利用システムの代表格である太陽電池分野においては，従来の結晶系シリコン(c-Si)太陽電池に代わる新規高性能太陽電池の実用化が急務となっている．太陽電池のエネルギー変換効率や耐久性を抜本的に向上させるためには，動作時の反応過程や発電メカニズムを解明することが重要である．太陽電池における光起電力効果やエネルギー変換効率は，ナノメートルスケールの局所電位分布やその光照射時の変化と密接に関係している．半導体デバイス内部の電位分布を高い空間分解能で計測する手法として，電子線ホログラフィーが有力である．この手法は，透過電子顕微鏡(transmission electron microscope: TEM)法の一つであり，試料を透過した電子波(物体波)と透過していない電子波(参照波)の干渉により形成される電子線ホログラムを撮影する．電子線ホログラムから物体波の位相を再生することで試料の電位分布を可視化できる．電子線ホログラフィーは，様々な半導体デバイスの電位計測に応用されてきた．しかし，太陽電池への応用例は少なく，暗中(光照射なし)の観察に限られていた．

2. 研究の目的

太陽電池の電子線ホログラフィーにおける課題として，TEM内の試料に光照射する技術が確立されていないこと，電子線ホログラフィーの感度が低いこと，TEM観察用の薄膜試料の表面に電気的な不活性層が存在すること，が挙げられる．本研究では，これらの課題をすべて解決し，太陽電池の光起電力効果に伴うナノメートルスケールの電位分布変化を評価することで，太陽電池時の反応過程や発電メカニズムの情報を得ることを目的とする．

3. 研究の方法

本研究では，TEM内の試料に光照射を行うため，特殊なTEM試料ホルダーを開発した．開発した試料ホルダーの写真を図1に示す．この試料ホルダーは，光ファイバーを内蔵しており，TEM外部の光源から発する光を試料位置まで伝送することが可能である．内蔵した光ファイバーの受光角は 25.4° であり，出射位置から試料位置までの距離は7mmである．光源にはキセノンランプ(Perkin Elmer, Cermax Y1089)を用いた．この試料ホルダーでは，試料固定台が2本の電極と繋がっており，TEM外部の電源から試料への電圧印加・電流導入や電位計測が可能である．本研究では，

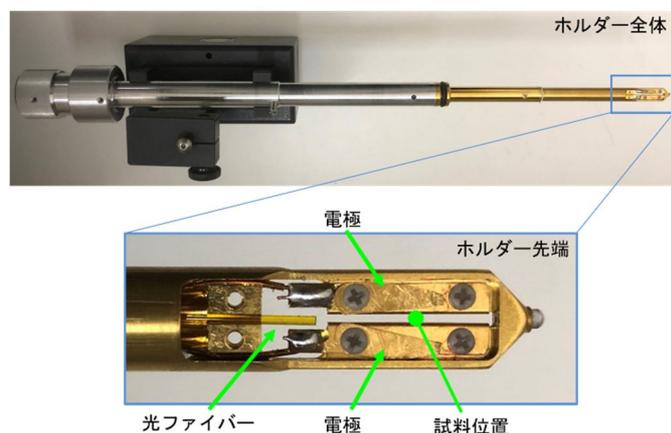


図1. 光・電流導入用TEM試料ホルダー

TEM 観察用試料の表面に形成される不活性層の影響を排除するため、電圧印加時の電位変化も電子線ホログラフィーにより評価した。

電子線ホログラフィーは、日立ハイテク社製ホログラフィー電子顕微鏡 HF-3300EH を用いて、加速電圧 300 kV で実施した。電子線ホログラムから物体波の位相を再生する手法として、位相シフト法を用いた。この手法では、試料位置に対して干渉縞の位置をシフトさせた電子線ホログラムを複数枚撮影し、1 ピクセル毎に電子線強度を解析することで位相を再生する。位相シフト法は、フーリエ変換法(従来法)よりも高感度且つ高空間分解能で位相計測が可能である。

さらに、電子線ホログラフィーの計測性能を向上させるため、情報科学的手法を取り入れた。太陽電池の電位分布は、光照射だけでなく電子照射にも影響を受ける。したがって、電子照射の影響を抑えるため、試料への電子照射量(ドーズ量)をできるだけ抑える必要があった。しかし、低ドーズで取得した電子線ホログラムには多くのノイズが含まれるため、計測感度が低くなる。そこで、本研究では、電子線ホログラムのノイズ低減に機械学習の一種であるスパースコーディングの応用技術を開発することで、低ドーズの観察でも高感度の電位計測を可能とした。

本研究では、単接合型 GaAs 太陽電池を試料として用いた。バルク試料の作製では、有機金属気相輸送法を用いて、GaAs 基板(厚さ 170 μm)上にシリコン添加 n-GaAs とカーボン添加 p-GaAs を 1 μm ずつエピタキシャル成長させることで p-n 接合を形成した。図 2(a)に二次イオン質量分析(secondary ion mass spectrometry: SIMS)により計測したドーパント濃度を示す。バルク試料の両面には金属電極を蒸着し、1 mm^2 に切断し、銅板を取り付けた。観察用試料の構造の模式図を図 2(b)に示す。保護膜としてタングステン(W)を蒸着後、集束イオンビーム(FIB)により試料の一部を薄膜化した。

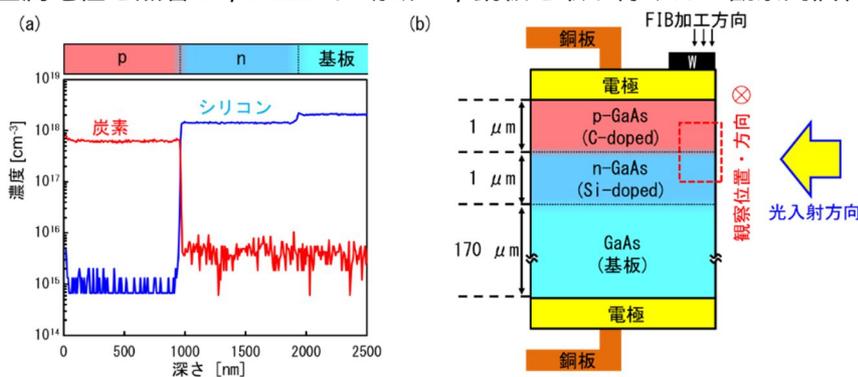


図2. (a) SIMSにより計測したドーパント濃度分布, (b) 試料構造の模式図

4. 研究成果

暗中ゼロバイアス時の GaAs 太陽電池の観察結果を図 3 に示す。TEM 像(図 3(a))では、p-n 接合に起因するコントラストは観測されなかった。一方、電子線ホログラム(図 3(b))では、p-n 接合において干渉縞が曲がっていることがわかる。これは、p-n 接合間の電位差によって電子波の位相が変化したことを意味する。ホログラムから再生した位相像(図 3(c))では、p-n 接合界面でコントラストが変化していることがわかる。図 3(c)中の破線四角枠から得られた位

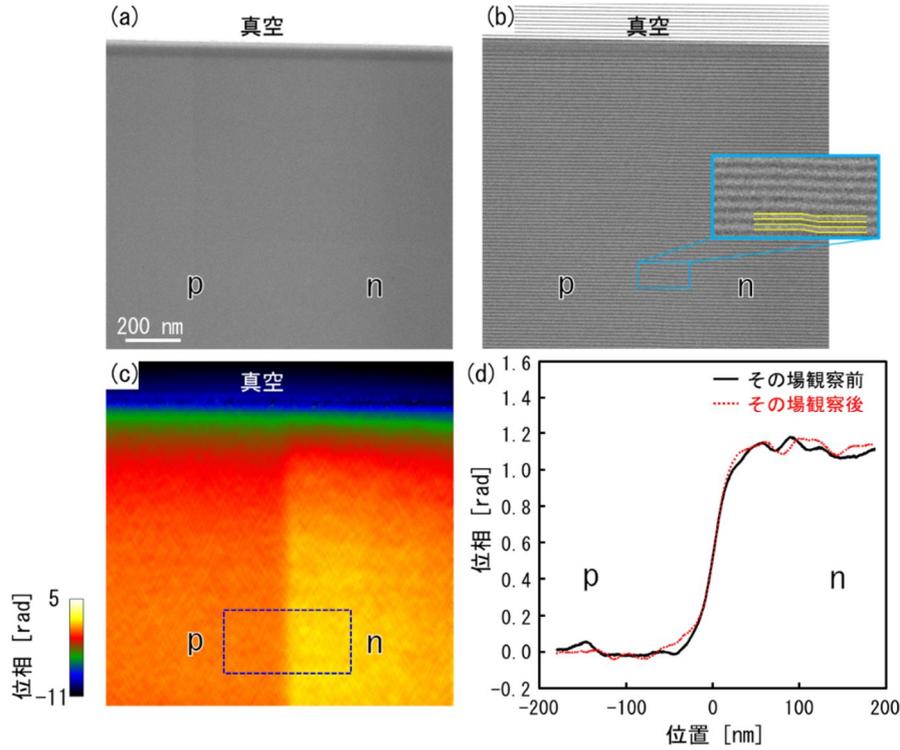


図3. 暗中ゼロバイアスGaAs太陽電池の(a)TEM像, (b)ホログラム, (c)位相像.
(d)その場観察前後のp-n接合近傍(c)の破線四角枠の領域)の位相プロファイル.

相プロファイル(図 3(d))から, p-n 間の位相差が 1.10 ± 0.03 rad であると計測された. 図 3(d)には, 光照射および電圧印加その場観察前後のプロファイルを示している. 両者に大きな変化は観測されておらず, その場観察実験により試料がダメージしていないことが確認できた. 一般的に p-n 間の位相差 $\Delta\phi_{p-n}$ と電位差 ΔV_{p-n} の関係は次式のように表される.

$$\Delta\phi_{p-n} = C_E t \Delta V_{p-n} \quad (1)$$

ここで, C_E は入射電子のエネルギーで決まる定数(300keV 電子では $C_E = 6.53 \times 10^6$ rad/V m), t は試料膜厚である. FIB により加工した試料の表面には不活性層が存在する. したがって, 試料本来の電位分布を評価するためには活性層の膜厚を計測する必要がある. 本研究では, 活性層の膜厚を電圧印加その場観察により評価した.

暗中電圧印加(逆バイアス)時の GaAs 太陽電池のその場観察結果を図 4 に示す. 位相プロファイル(図 4(a))から, 逆バイアスにより p-n 間の位相差が増大することがわかる. また, 図 4(b)から, p-n 間の位相差が印加電圧の大きさに比例することがわかる. この変化量は不活性層の厚さに依らず, 次式のように活性層の厚さ t_a に依って決まる.

$$\Delta\phi_{p-n} = C_E t_a (V_{bi} + V_{ex}) \quad (2)$$

ここで, V_{bi} は内蔵電位, V_{ex} は印加電圧である. 図 4(b)の傾きは 1.32 ± 0.03 rad/V であり, 次式を用いることで, t_a が 202 ± 5 nm と計測された. また, 切片は 1.10 ± 0.03 rad であり, V_{bi} (ゼロバイアス時の ΔV_{p-n}) は 0.83 ± 0.02 V と計測された. この計測値は, 理論値(1.36 V)よりも小さいが, これは観察時の電子照射が影響していると考えられる.

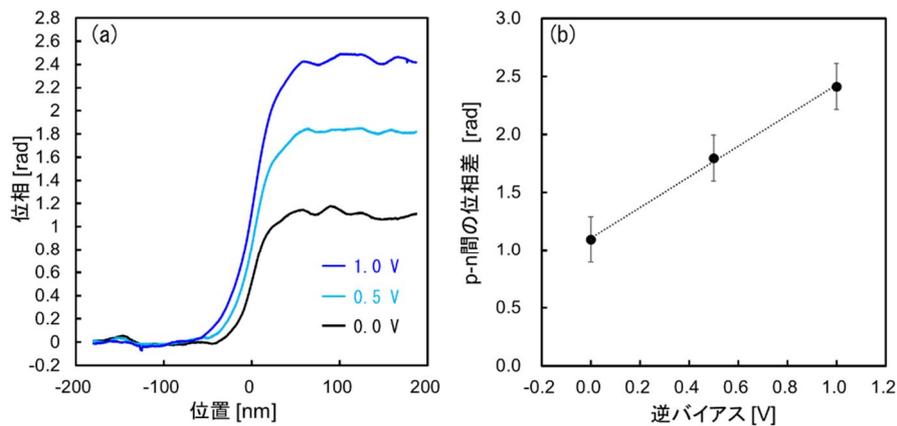


Fig. 4. (a) 電圧印加時のGaAs太陽電池試料の位相プロファイル, (b) 位相プロファイルから計測したp-n間の位相差.

光照射時の GaAs 太陽電池のその場観察結果を図 5 に示す．図 5(a)は暗中，図 5(b), (c), (d) は光照射中(強度はそれぞれ 450, 1180, 2070 W/m²)の p-n 接合近傍の位相像である．これら位相像から，光照射により p-n 間の位相差が減少していることがわかる．また，光照射強度の増大に伴い，その減少量が増大していることもわかる．位相像(図 5(a)-(d))から得られた電位プロファイル(図 5(e))から，それぞれの p-n 間の電位差は $\Delta V_{p-n} = 0.82, 0.77, 0.71, 0.65$ V と計測された．ここで，位相から電位への変換は式(2)と $t_a = 202$ nm を用いて実行した．この光照射に伴う電位変化は，光励起された電子-正孔対が p-n 接合で分離されることにより生じるものであり，太陽電池の光起電力効果を直接観察した結果といえる．実際，p-n 接合型太陽電池では，光照射に伴い p-n 間の電位差が減少することが理論的に提唱されている．以上，光照射時の単接合型 GaAs 太陽電池を電子線ホログラフィーによりその場観察することにより，光起電力効果に伴うナノメートルスケールの電位分布変化を定量的に観測することに成功した．

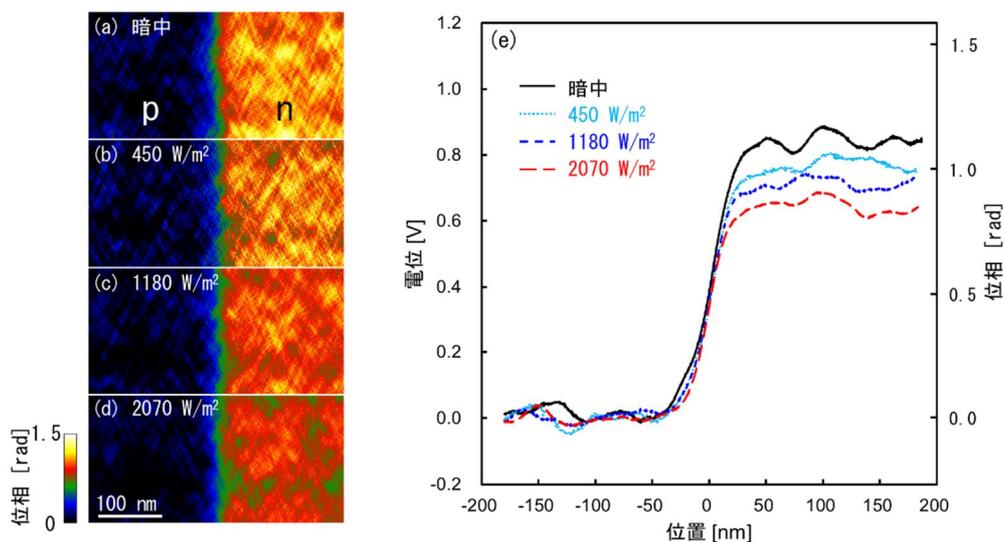


図5. (a) 暗中と光照射中(強度 (b) 450, (c) 1180, (d) 2070 W/m²) のGaAs太陽電池の位相像. (e) 電位(位相) プロファイル.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Anada Satoshi, Hirayama Tsukasa, Sasaki Hirokazu, Yamamoto Kazuo	4. 巻 128
2. 論文標題 Direct visualization of the photovoltaic effect in a single-junction GaAs cell via in situ electron holography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 243101_1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0030728	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Kazuo, Anada Satoshi, Sato Takeshi, Yoshimoto Noriyuki, Hirayama Tsukasa	4. 巻 70
2. 論文標題 Phase-shifting electron holography for accurate measurement of potential distributions in organic and inorganic semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 24 ~ 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfaa061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Anada Satoshi, Nomura Yuki, Hirayama Tsukasa, Yamamoto Kazuo	4. 巻 26
2. 論文標題 Simulation-Trained Sparse Coding for High-Precision Phase Imaging in Low-Dose Electron Holography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 429 ~ 438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/S1431927620001452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Anada Satoshi, Nomura Yuki, Hirayama Tsukasa, Yamamoto Kazuo	4. 巻 206
2. 論文標題 Sparse coding and dictionary learning for electron hologram denoising	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 112818 ~ 112818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2019.112818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Kazuo, Nakano Kiyotaka, Tanaka Atsushi, Honda Yoshio, Ando Yuto, Ogura Masaya, Matsumoto Miko, Anada Satoshi, Ishikawa Yukari, Amano Hiroshi, Hirayama Tsukasa	4. 巻 69
2. 論文標題 Visualization of different carrier concentrations in n-type-GaN semiconductors by phase-shifting electron holography with multiple electron biprisms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfz037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Anada Satoshi, Nomura Yuki, Hirayama Tsukasa, Yamamoto Kazuo	4. 巻 25
2. 論文標題 Electron Hologram Denoising via Sparse Coding and Dictionary Learning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 52~53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/S1431927619000990	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Anada Satoshi, Yamamoto Kazuo, Sasaki Hirokazu, Shibata Naoya, Matsumoto Miko, Hori Yujin, Kinugawa Kouhei, Imamura Akihiro, Hirayama Tsukasa	4. 巻 68
2. 論文標題 Accurate measurement of electric potentials in biased GaAs compound semiconductors by phase-shifting electron holography	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 159~166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfy131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 穴田智史, 野村優貴, 平山司, 山本和生
2. 発表標題 電子線ホログラムのノイズ低減におけるスパースコーディング適用範囲の拡張
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 穴田智史
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる半導体内部ポテンシャル分布の精密計測
3. 学会等名 2019年度 日本顕微鏡学会 超高分解能顕微鏡法分科会研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 穴田智史, 野村優貴, 平山司, 山本和生
2. 発表標題 スパースコーディングによる電子線ホログラムの雑音低減
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Anada, Y. Nomura, T. Hirayama, K. Yamamoto
2. 発表標題 Electron Hologram Denoising via Sparse Coding and Dictionary Learning
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2019 Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 穴田智史, 野村優貴, 平山司, 佐々木宏和, 柴田直哉, 山本和生
2. 発表標題 Accurate Measurement of Electric Potentials in P-N Junctions by Phase-Shifting Electron Holography and Sparse Coding
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 穴田智史, 野村優貴, 平山司, 山本和生
2. 発表標題 スパースコーディングを用いた電子線ホログラムのノイズ除去
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Anada, K. Yamamoto, H. Sasaki, N. Shibata, M. Matsumoto, Y. Hori, K. Kinugawa, A. Imamura, T. Hirayama
2. 発表標題 Accurate potential measurement of GaAs semiconductors by applying phase-shifting electron holography to a wedge-shaped specimen
3. 学会等名 International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Anada Satoshi, Nomura Yuki, Tsukasa Hirayama, Sasaki Hirokazu, Shibata Naoya, Yamamoto Kazuo
2. 発表標題 Accurate measurement of electric potentials in p-n junctions by phase-shifting electron holography and sparse coding
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Anada Satoshi, Yamamoto Kazuo, Sasaki Hirokazu, Shibata Naoya, Matsumoto Miko, Hori Yujin, Kinugawa Kouhei, Imamura Akihiro, Hirayama Tsukasa
2. 発表標題 Accurate Potential Measurement of a P-N Junction by Applying Phase-Shifting Electron Holography to a Wedge-Shaped Specimen
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------