

令和元年6月19日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02023

研究課題名(和文)有機光電変換デバイスの微視的評価法の確立

研究課題名(英文)Development of Microscopic Analysis Method of Organic Solar Cells

研究代表者

武内 修 (Takeuchi, Osamu)

筑波大学・数理工学系・准教授

研究者番号：20361321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池に光を照射した際に生成される光キャリアを走査トンネル顕微鏡により収集することにより、ナノメートルの分解能で太陽電池内の性能分布を可視化する手法を開発した。この「光変調トンネル分光法」を用いることで、太陽電池の局所IV特性およびその光強度依存性を取得できる。デバイス全体のIV特性に比べると局所IV特性には試料の内部抵抗の影響が強く表れることを指摘すると共に、局所IV特性からデバイス物性(局所光キャリア生成量および局所光起電力)を読み取るための指針を与えた。さらに太陽電池内における局所光キャリア寿命の空間分布を得るため、パルスレーザーを用いた新たな時間分解STM装置を考案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

製造の省力化・省コスト化のため、最新の太陽電池はアモルファスや多結晶のような不均一構造を持つことが多く、デバイス内には高性能な部分と低性能な部分とが混在している。局所性能を測定可能な顕微鏡はそのような複雑なデバイスの動作を理解し、さらなる高効率化を目指すために特に有用である。本研究は光変調トンネル分光法により局所性能を評価可能であることを示しただけでなく、得られる結果をどのように解釈すれば局所性能を決める重要な物理パラメータを取り出せるかという指標を与えるものである。また光キャリア寿命という別のパラメータを計測するための時間分解トンネル顕微鏡の開発も行った。

研究成果の概要(英文)：A microscopic measurement technique that can visualize the nanometer-scale distribution of local conversion performance in highly non-uniform organic solar cell devices was developed, where a scanning tunneling microscope (STM) is used to locally collect the photocarriers that were generated in an illuminated solar cell. The developed technique, light-modulated STM (LM-STM) allows us to acquire local I-V characteristics of solar cells as well as their illumination intensity dependence. It was pointed out that, compared to the macroscopic device I-V characteristics, the acquired local I-V characteristics are generally much more strongly affected by the inner resistance of the device materials and a guideline how to extract the local carrier generation rate and photovoltage from such local I-V characteristics is given. A new type of pulse-laser-assisted time-resolved STM system was developed to measure the local carrier life time in a solar cell device.

研究分野：理工学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不均質な構造を持つ太陽電池の局所性能評価手法として、光照射下での導電性原子間力顕微鏡(c-AFM)計測および、研究代表者らの提案した光変調トンネル分光法(LM-STS)が知られていたが、これらを用いた研究は純粋にどこで電流が流れやすいか、高い光起電力が測定されるか、を比較するだけのものであり、局所的に測定された電流電圧(I-V)特性とデバイス I-V 特性との関係を詳細に検討したのではなく、そのため性能の低い領域において何が性能を律速しているかを明らかにするには足りないものであった。

2. 研究の目的

このプロジェクトの開始以前は、断続的な光照射の元で走査プローブトンネル分光(STS)を行う、光変調トンネル分光法(LM-STS)を開発して太陽電池を始めとする半導体表面の局所光物性を計測するのに用いていた。この手法では光照射なし(暗状態)と、光照射中(明状態)の局所 I-V 特性を同時に、高精度に取得可能であるため、太陽電池の pn 接合による整流特性を見ることでバルクヘテロ有機太陽電池の相分離構造を可視化したり、局所的な光電流や光起電力を測定したり、明状態における I-V 特性の傾きから局所的な試料内部抵抗を測定したり、といったことが行えた。本プロジェクトは LM-STS を始めとする走査トンネル顕微鏡(STM)と光とを組み合わせた手法により有機薄膜太陽電池の光応答を評価し、そこから太陽電池効率を決定するのに主要な役割を果たす物性情報を取り出す手法を確立することを目的とした。具体的には、以下の2つが主な目的であった。

(1) LM-STS と STM 発光分光とを試料の同じ個所に両方適用可能な装置を開発し、その装置を用いて同じ個所における光電変換過程とその逆過程を比較することで、光キャリア生成量、欠陥における光キャリア消失量、内部抵抗、光起電力等のデバイスパラメータを局所計測するための測定手順や解析方法を開発することを目的とした。

(2) 時間分解 STM 手法を用い、太陽電池内の光キャリア寿命の局所計測を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 旧来の LM-STS 手法[]を改良して、暗状態と明状態の2つの I-V 特性を一度に測定するだけでなく、光照射強度を5段階(0%, 25%, 50%, 75%, 100%)に変化させつつ、STS測定を行うことで、5つの I-V 特性を一度に測定可能な新たな LM-STS 手法を確立した。さらに試料上の同じ位置で探針・試料間距離を変化させながら複数回の LM-STS 測定を繰り返すことにより、I-V 特性の光強度依存性と探針・試料間距離依存性を明らかにし、I-V 特性から試料物性を取り出す解析手法の確立に用いた。

また、購入したシエンタオミクロン社製 VT-STM を改造し、LM-STS のような光照射 STM と、STM 発光測定とを簡単な手順で切り替えて行える装置を開発し、太陽電池の光電変換効率とその逆過程の効率とを比較可能な装置とした。

(2) プロジェクト開始前までに我々の研究室で開発し、用いてきた時間分解 STM 装置はフェムト秒幅の赤外光パルスを利用したものであったが、それに用いる光学システムは非常に高額なもので、またサイズも大きかったため、他の研究室では同様の装置はほとんど使われていなかった[]。そこで新たに低価格かつコンパクトな時間分解 STM 測定系を開発し、STM を用いた半導体中での局所キャリア寿命測定を多くの研究者が容易に行えるようにした。また、太陽電池のようにキャリア寿命の長い試料を測定する際に発生する疑似信号の存在を指摘し、その除去方法を開発した。

4. 研究成果

(1) 5段階に光強度を変化させながら STS 測定を行う、5段階 LM-STS 手法を確立し、MDMO-PPV:PCBM や P3HT:PCBM などの太陽電池試料に適用した。この手法により異なる光強度に対応する5本の I-V 特性を一度に取得できるようになった。

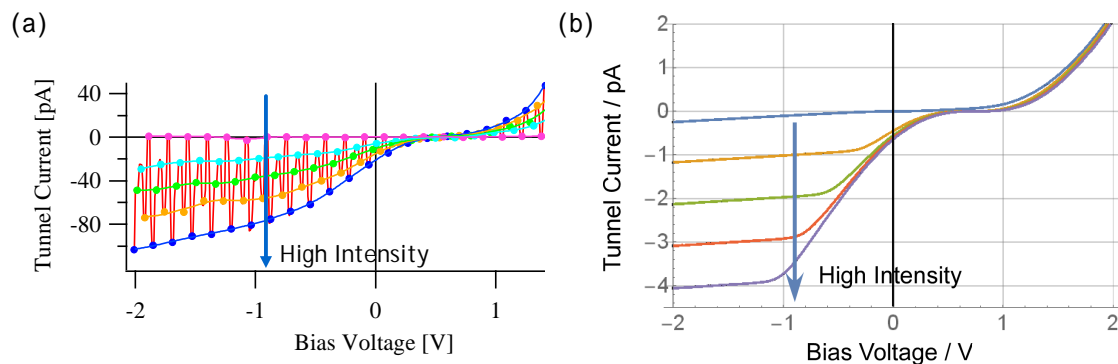


図1 : MDMO-PPV:PCBM 太陽電池の I-V 特性の光強度依存性およびモデルとの比較

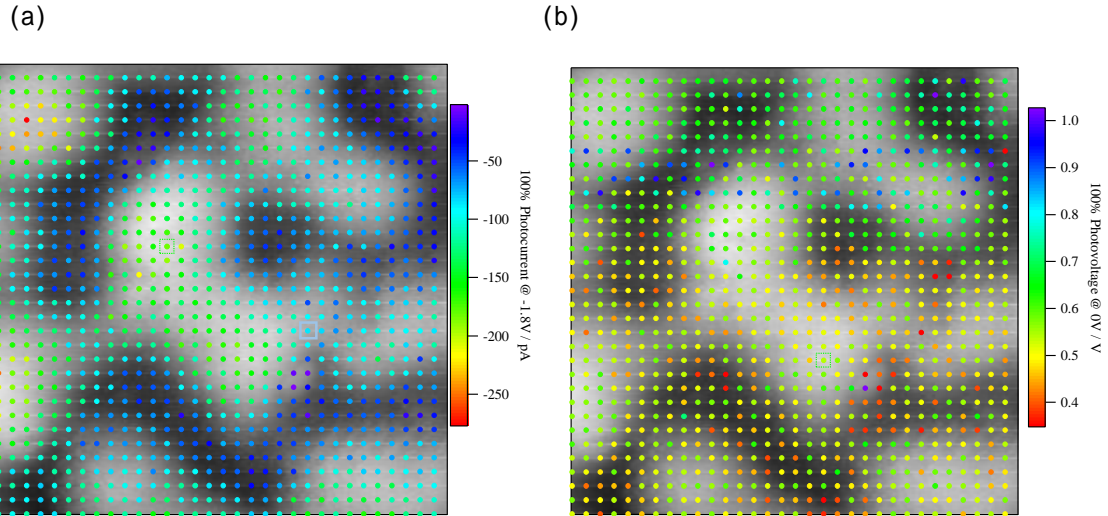


図 2 : MDMO-PPV:PCBM の光電流(I_{ph})とフォワード電圧(V_f)の局所測定結果

図 1 (a)は開発した LM-STs 法により MDMO-PPV:PCBM の PCBM クラスタ上で測定された実測の I-V 特性である。図 1 (b)は太陽電池にトンネル抵抗を直列接続した等価回路から予想される I-V 特性の光強度依存性である。両者の比較から、導電性走査原子間力顕微鏡(c-AFM)を含む走査プローブ顕微鏡で測定される局所 I-V 特性には試料表面部分における内部抵抗による影響が強く表れることを明らかにした。例えば c-AFM で計測された文献のデータにも同様の傾向が見られる[]。そのようなデータから光キャリア生成量と光起電力を正確に見積もる方法を見出し、報告した[]。図 2 (a), (b)は同方法を用いて得られた MDMO-PPV:PCBM 上で測定された光電流生成量および光起電力の測定結果である。MDMO-PPV リッチなマトリクス上に PCBM クラスタが形成され、それが STM トポグラフ上で凸構造として見られている。光電流・光起電力とも PCBM クラスタ上で大きな値が得られており、クラスタ間の違い、クラスタ内での分布なども精度良く測定されている。フォワード電圧については STM 探針先端の化学的状態に敏感であるため、測定中に探針先端に分子が付着するなどの影響で変化するようすも観察されている。

次に、STM 発光測定と LM-STs 測定の同時計測について報告する。

プロジェクトの資金によりシエンタオミクロン社製 VT-STM を購入し、これを改造することにより光照射 STM 実験と STM 発光測定とを同時に行える装置を開発した。その装置を用いて行われた P3HT:PCBM 太陽電池の測定は太陽電池試料上の同一箇所に対して光照射 STM と STM 発光の 2 つの手法を適用した世界初の研究という意味で異議のあるものであったが、STM 発光強度から局所的な非発光再結合レートを見積もり、太陽電池の発電効率との相関関係と比較しようとする試みとしては満足のいくものではなかった。これは STM 発光強度がむしろ基板側からのホールの注入効率を大きく反映するものとなったためであった。この結果から、局所的な非発光再結合レートを見積もるためには光キャリアの寿命を直接観測可能な時間分解 STM を用いる必要があると結論づけた。これらの結果は国際学会 ICSPM25 にて報告した[]。

(2) これまで光キャリア寿命測定に用いられてきた時間分解 STM は例えば 1m x 2m 程度の大きな光学台を必要とし、またコストも数千万円程度となるようなものであった。そこで、外部からの電気パルスに応じてナノ秒の可視光パルスを発することのできる外部トリガ可能レーザー装置を 2 台組み合わせることで時間分解 STM 装置を開発し、時間分解 STM 装置をより多くの研究者が利用可能なものとした。装置構成を図 5(a)に示す[]。

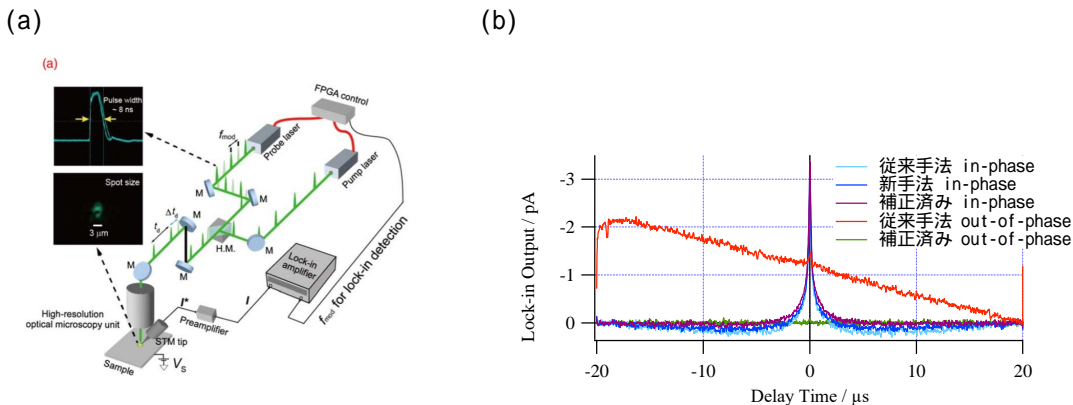


図 5 : 安価かつコンパクトな時間分解 STM と新しい遅延時間変調法

この装置の測定原理は従来の光ポンプ・プローブ STM と同様であり、ポンプパルスとプローブパルスとの間の遅延時間を周期的に、矩形波的に変調し、その周期でトンネル電流をロックイン検出することを基礎とする。しかし詳細な解析により、従来の遅延時間制御方法では遅延時間変化に伴い有限の光強度変化が生じてしまい、光強度変化が生み出す疑似信号が測定結果に重畳することが分かった。この問題は遅延時間がナノ秒程度以下では問題にならないが、百ナノ秒を越え、マイクロ秒程度になると検出可能なほどの大きさになる。太陽電池としてはたらくような高品質の半導体ではキャリア寿命がマイクロ秒に迫ることも多く、この疑似信号が正しいキャリア寿命を測定する妨げとなってしまう。そこで遅延時間制御方法を改善しこの疑似信号を除去することに成功した。図 5 (b) は WSe₂ 試料上で行われた光キャリア寿命測定の結果である。赤は従来手法で現れた遅延時間変調と 90 度異なる位相を持つ疑似信号であり、新手法ではこれが緑のように完全に除去されている。一方、遅延時間変調と同位相の信号には光キャリア寿命を反映した、遅延時間ゼロから左右に伸びる指数関数的な信号が得られているが、従来手法ではこの信号は遅延時間ゼロ付近で負の値を持ち、ベースラインが遅延時間の 2 次関数的に湾曲してしまう。新手法では紫で表されるようにベースラインに重畳していた疑似信号をほぼ測定に問題ない程度まで小さくできることを確認した[]。

< 引用文献 > :

- Osamu Takeuchi, Noriaki Takeuchi, Takahiro Ochiai, Hirokazu Kato, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Microscopic description of the current-voltage characteristics of a bulk-heterojunction organic solar cell under illumination, Applied Physics Express 7, 021602 (2014).
- Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nature Photonics, 4, 12, 869-874 (2010)
- Xuan Dung Dang, Arnold B. Tamayo, Junghwa Seo, Corey V. Hoven, Bright Walker, Thuc Quyen Nguyen, Nanostructure and Optoelectronic Characterization of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy, Adv. Funct. Mater. 20, 3314-332 (2010).
- 篠原 和貴, 腰地 空, 鈴木 彩, 武内 修, 谷中 淳, 吉田 昭二, 重川 秀実, 光 STM による太陽電池評価におけるトンネル接合特性, 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年
- F. Ohashi, A. Gomi, K. Shinohara, S. Yoshida, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, STM Emission Spectroscopy on Organic Solar Cell, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会), 2017 年
- Hiroyuki Mogi, Wang Zihan, Kikuchi Ryusei, Cheul-hyun Yoon, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa, Externally triggerable optical pump-probe scanning tunneling microscopy, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 12, 2019, pp. 025005-1~4 10.7567/1882-0786/aaf8b2
- Osamu Takeuchi, Hiroyuki Mogi, Zi-han Wang, Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, and Hidemi Shigekawa, New delay time modulation sequence for optical-pump-probe STM with minimized light intensity fluctuation, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 58, 2019, Accepted on Feb 25, 2019.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- Osamu Takeuchi, Hiroyuki Mogi, Zi-han Wang, Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, and Hidemi Shigekawa, New delay time modulation sequence for optical-pump-probe STM with minimized light intensity fluctuation, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 58, 2019, Accepted on Feb 25, 2019.
- Hiroyuki Mogi, Wang Zihan, Kikuchi Ryusei, Cheul-hyun Yoon, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa, Externally triggerable optical pump-probe scanning tunneling microscopy, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 12, 2019, pp. 025005-1~4 10.7567/1882-0786/aaf8b2
- Osamu Takeuchi, Takahiro Ochiai, Shoji Yoshida and Hidemi Shigekawa, Local Performance Evaluation of Organic Solar Cell Using Scanning Tunneling Microscopy (STM), Journal of the Vacuum Society of Japan, 査読有, Vol. 60, 2017, pp. 381-387 DOI: 10.3131/jvsj2.60.381
- MARUMOTO Kazuhiro, KOSUGA Atsushi, LIU Dong, TAKEUCHI Osamu, SHIGEKAWA Hidemi, Dependence of the Device Performance of Polymer Solar Cells on the Insertion of Metal Nanoparticle Layers at the Electron-collecting Electrodes, Electrochemistry, 査読有, Vol. 85, 2017, pp. 272-275 DOI: 10.5796/electrochemistry.85.272

[学会発表](計20件)

武内修, Zi-Han Wang, 茂木裕幸, Cheul Hyun Yoon, 谷中淳, 吉田昭二, 重川秀実, 光プローブ STM: 光強度を変化させない遅延時間変調法, 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年

篠原和貴, 腰地空, 鈴木彩, 武内修, 谷中淳, 吉田昭二, 重川秀実, 光 STM による太陽電池評価におけるトンネル接合特性, 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年

K. Shinohara, S. Koshiji, T. Matsui, A. Suzuki, A. Taninaka, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Nanoscale characterization of MDMO-PPV:PCBM Solar Cells by photo-assisted STM, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会), 2018年

S. Koshiji, K. Shinohara, T. Matsui, A. Suzuki, A. Taninaka, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Application of Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy (LM-STs) to Pentacene-based Organic Solar Cells, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会), 2018年

武内修, 五味晃, 大橋ファーズルラハマーン, 篠原和貴, 腰地空, 谷中淳, 吉田昭二, 重川秀実, MDMO-PPV:PCBM 薄膜太陽電池の光 STM, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年

O. Takeuchi, T. Ochiai, K. Shinohara, A. Gomi, F. Ohashi, A. Taninaka, S. Yoshida and H. Shigekawa, Local Characterization of Organic Solar Cells by STM, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会), 2017年

A. Gomi, F. Ohashi, K. Shinohara, T. Yasuda, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Light emission from organic thin film solar cell measured by STM-LES, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会), 2017年

F. Ohashi, A. Gomi, K. Shinohara, S. Yoshida, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, STM Emission Spectroscopy on Organic Solar Cell, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会), 2017年

Kazutaka Shinohara, Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa, Nanoscale Evaluation of Organic Solar Cells by Light-Modulated Scanning Tunneling Microscopy, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会), 2017年

武内修, 村尾啓士朗, 落合貴大, 大橋ファーズルラハマーン, 篠原和貴, 安田剛, 吉田昭二, 重川秀実, バルクヘテロ有機薄膜太陽電池のSTMによる評価, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月14日~2017年03月17日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

五味晃, 武内修, 重川秀実, LM-STs を用いた有機薄膜太陽電池の局所特性評価, 第11回有機デバイス院生研究会, 2016年07月06日~2016年07月08日, 千葉大学 西千葉キャンパス(千葉県千葉市)

吉田昭二, Zi-han Wang, 武内修, 重川秀実, 時間分解走査トンネル顕微鏡の開発と展望, 第77回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演), 2016年09月13日~2016年09月16日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

茂木裕幸, 番場隆文, 武内修, 重川秀実, イオンビーム誘起堆積法により作成したPt配線の局所電位測定, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年09月13日~2016年09月16日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

Z.H. Wang, H. Mogi, T. Banba, S. Yoshida, Y. Miyata, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Transient Dynamics of MoS₂ Observed by Multi-probe Optical Pump-probe Scanning Tunneling Microscopy, 日本表面科学会関東支部 第4回関東支部セミナー, 2016年10月18日, 東京大学理学部・化学館(東京都文京区)

Z.H. Wang, H. Mogi, T. Banba, S. Yoshida, Y. Miyata, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Ultrafast Carrier Dynamics in MoS₂ Probed by Time-resolved Multi-probe Scanning Tunneling Microscopy, 物性研短期研究会「走査トンネル顕微鏡による物性研究の現状と展望」, 2016年10月31日~2016年11月01日, 東京大学・物性研究所(千葉県柏市)

H. Mogi, S. Yoshida, Y. Kobayashi, Y. Miyata, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Formation of MoS₂ nanowire in Mo_{1-x}W_xS₂ alloy monolayer studied by STM, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2016年12月14日~2016年12月16日, ハワイコンベンションセンター(Hawaii, USA)

Z.H. Wang, H. Mogi, T. Banba, S. Yoshida, Y. Miyata, O. Takeuchi and H. Shigekawa,

Transient Dynamics of Low-dimensional TMDs Observed by Multi-probe Optical Pump-probe Scanning Tunneling Microscopy, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2016年12月14日~2016年12月16日, ハワイコンベンションセンター(Hawaii, USA)

K. Murao, T. Ochiai, T. Yasuda, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Local Characterization of Opto-electronic and Reverse Opto-electronic Conversion Efficiencies of Organic Solar Cells by STM, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2016年12月14日~2016年12月16日, ハワイコンベンションセンター(Hawaii, USA)M. Shigeno, Z. H. Wang, T. Kishi, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Effect of tip thermal expansion in laser combined STM, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2015年12月10日~2015年12月12日, ヒルトンニセコビレッジホテル, 北海道虻田郡ニセコ町

Y. Kobayash, T. Ochiai, T. Yasuda, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Spatial Distribution of P3HT:PCBM Organic Photo Voltaic Property Using Multistep LM-STs, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2015年12月10日~2015年12月12日, ヒルトンニセコビレッジホテル, 北海道虻田郡ニセコ町

K. Murao, K. Naito, T. Ochiai, T. Yasuda, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nanoscale Polarimetry with STM Light Emission on P3HT:PCBM Solar Cell, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会), 2015年12月10日~2015年12月12日, ヒルトンニセコビレッジホテル, 北海道虻田郡ニセコ町

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 光出力システム、測定システム、光学的ポンプ・プローブ走査トンネル顕微鏡システム、演算器、プログラム

発明者: 重川秀実、武内修、汪子涵

権利者: 重川秀実、武内修、汪子涵

種類: 特許

番号: 特願 2018-233878 号

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。