APPLICATION NOTE

太陽電池、光検出デバイスの外部量子効率特性の高感度・高速測定

Axel Fischer[a], Jakob Wolansky[b]、Johannes Benduhn[b]、David R.Daughton[c]

はじめに

光検出・太陽電池技術を取り巻く状況は、有機半導体[1]、ペロブスカイト[2]、および二次元材料[34]を含む多数の新規材料パラダイムの出現により急速に拡大しました。これらの技術の進歩は、暗視から医用画像及びエネルギー変換に至る幅広い用途に直接影響を及ぼします。材料、デバイス設計、製造プロセスが進化するにつれて、外部量子効率(EQE)は、各種技術を比較する際の測定基準として重要になってきました。

太陽電池や光検出器のEQEは、吸収可能な入射光子数に対する、電極で生成・収集された電荷の数の比で表されます。このEQEは、入射光の波長の関数として測定されるため、太陽電池が太陽光スペクトルにマッチしているか、光検出器が特定の光源のスペクトルにマッチしているかを確認することが重要です。EQE測定は通常、感度の高いマルチメータ、ソースメジャーユニット(以下:SMU)、またはピコアンメータで光電流を検出することによって行われ、暗環境、および暗電流が十分に低い試料が必要となります。

感光性材料でよく行われる電力効率の最適化では、EQE値の高い波長範囲が興味の対象となります。しかし最近ではトラップや欠陥に加え、電荷移動(CT)状態のような低エネルギー現象を研究するために、EQEスペクトルの低エネルギー側でEQE値を測定することへの関心も高まってきています。これらの低エネルギー測定は、高感度EQE(sensitive EQE; sEQE)と呼ばれ、EQE測定と同じ原理で測定されますが、最も低いEQE値を可能な限り正確に測定することに主眼を置く点が異なります。[5]

[a] SweepMe! GmbH, Dresden, Germany
[b] Dresden Integrated Center for Applied Physics and Photonic Materials (IAPP) and Institute for Applied Physics, TU Dresden, Germany
[c] Lake Shore Cryotronics, Westerville, OH, USA

このアプリケーションノートでは、有機太陽電池(OSC)の特性・性能評価におけるsEQE測定の役割について解説します。

OSCでは、しばしば発生電荷の再結合による潜在的損失が問題となります。 sEQE測定により、幅広いエネルギー範囲を調査することで、これらの再結合機構はより良く理解することができます。

OSCはドナー材料とアクセプタ材料を混合しており、そのどちらもが光を吸収することで、強く束縛された電子-正孔対(Frenkel励起子)の生成につながります。構成材料中の高い励起子結合エネルギーによって、励起子は材料中を拡散します。励起子がドナーとアクセプタ物質の界面に達すると、他の構成成分を元の分子上にとどめたまま、隣接分子に遷移する一つの構成電荷を分離できます。ドナー-アクセプタ界面で分離された電荷はすぐに自由にはならず、いわゆる「CT状態」で界面に束縛されます。

高効率OSCでは、これらの束縛電荷は、それらの対応する収集電極に選択的に輸送されます。一方で、多くの低効率OSCでは、多くの場合、電荷は非放射チャネルを通して再結合するまで界面に固着されます。OSCにおいて最適な効率を達成するためには、これらの再結合過程を防止しなければなりません。そのため、CT状態を調べることが重要となります。

高感度EQE分光法は、CT状態のエネルギーと分布を明らかにするのに役立ち、OSCの内部電圧損失を減少させるための材料・製造プロセスの改善につながります。

ここでは、電流-電圧プリアンプとロックインアンプを併用することで、高感度なsEQE測定を実施した結果を紹介します。ロックイン計測は、より良い信号対雑音比を実現しますが、光源を光学的にチョッピングするなどによって信号を交流にする必要があります。以下のセクションでは、sEQE特性評価のセットアップの概要を示し、M81型ロックインアンプ搭載SMUによる、測定スピードと精度の改善について説明します。

測定セットアップ

図1は、OSCの特性評価で使用される一般的なsEQE測定のセットアップです。sEQE測定のセットアップでは、被測定デバイス(DUT)の対象波長範囲をカバーする広域スペクトルの光源が使用されます。近赤外・可視光領域での測定では、ハロゲンランプの使用が一般的です。ハロゲンランプのランプエレメントは熱放射体として機能し、可視波長領域全般にわたって黒体スペクトルに近いスペクトルが得られます。一方、ハロゲンランプは青色領域の短波長側では十分な強度がありません。通常、この青色領域をカバーするためにキセノンランプが追加されますが、その強度はとても不均一です。本研究での測定は、ハロゲンランプのみを用いて実施しました。

他に使用される光源としては、複数のLEDによる白色光源や、レーザによる連続光源などが挙げられます。これらの光源では、より再現性の高いスペクトルが得られ、光ビームに対してより多様な制御が可能となりますが、照射強度が高いため、DUTの飽和や自己加熱を起こす可能性があります。

光源から照射される光は、回転するチョッパホイールによって、一定の周波数(ここでは170Hz)に変調されます。また、チョッパホイールからは矩形波の基準信号が出力され、ロックインアンプでの復調に使用されます。

光チョッパホイールの表面からの反射光や、不完全なグレーティングによる迷光などは、モノクロメータを通過してDUTに到達する可能性があります。これらの迷光は、周波数が基準周波数と同じため、ロックインによって検出されます。モノクロメータを通過する迷光は、信号と位相が一致していることが多く、二次フィルタホイールでフィルタリングまたは減衰させる必要があります。チョッパホイールから反射された光は、ランプ変調と位相がずれており、簡単に識別できます。

チョッパとモノクロメータを通過した光のみがDUTに照射されるように、すべての迷光を除去できるようなDUTや光学部品の配置が非常に重要となります。

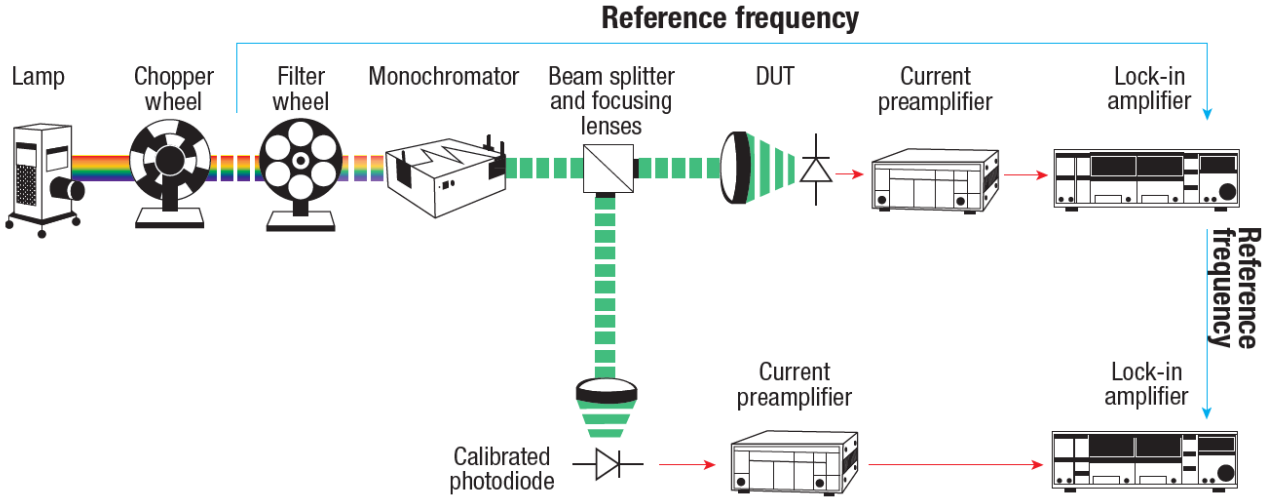

図1　これまでのsEQE測定セットアップ

回折格子モノクロメータは、入射するランプ光のスペクトル範囲を数ナノメートルまで狭めることができます。単色光のスペクトル幅は、モノクロメータの入出力ポートのスリット幅で調整できます。モノクロメータ回折格子も、選択された波長の整数高調波の光を反射してしまいます。DUTが高次高調波の光を吸収しないようにするためには、これらの高次モードをフィルタ除去する必要があります。そのため、モノクロメータには一般的にフィルタホイールが内蔵されています。

波長の全範囲にわたって高次高調波をカットするには、3～4種類のフィルタが必要な場合がよくあります。

sEQE測定では、DUTの光電流を入射する光子の数で正規化するために、光強度のリファレンス測定が必要です。リファレンス測定は、ランプの劣化やモノクロメータ・光学フィルタの波長依存性の影響を取り除くために、定期的に実施する必要があります。

リファレンス測定は、応答関数が既知の校正済みフォトダイオードをDUT位置に配置し、DUT測定の前または後にその光電流を測定する形で実施することができます。この方法は、単一チャンネルのロックインのみで実施可能ですが、ランプ輝度のドリフトなどの誤差は除去できません。

他の方法として、入射光の一部（～5%）をDUTの前で分岐し、DUTの測定と同時にリファレンス測定を実行することもできます。この場合、チョッパホイールからの基準方形波を、校正済みフォトダイオード上の変調光強度を検出する第2のロックインアンプにも入力します。この基準光電流は、光子束に変換され、相対的EQE値を計算するために使用されます。第2のロックインアンプの代わりに、波長校正されたダイオードを有する光パワーメータを使用して、リファレンス測定を行うこともできます（図には記載ありません）。十分に長い積分時間をとることで、パワーメータは校正済ダイオードによって生成される方形波信号を平均化します。

最終的に、入射光はDUTに照射され、光チョッパの基準周波数に依存した光電流を発生します。DUTは、電流測定モードのロックインアンプに接続されるか、または、トランスインピーダンスアンプを介して電圧測定モードのロックインアンプに接続されます。非常に高感度な測定を行うため、アンプには電気的なローパスフィルタおよびハイパスフィルタが必要となります。

従来のsEQE計装では、外部ソフトウェアがモノクロメータの波長を走査しつつ、光電流信号をモニタして、電流プリアンプまたはロックインアンプのゲインを調整しながらフィルタホイールを調整しなければなりません。これらのデバイスの光電流は桁を越えて変化するため、ゲイン調整を何度も行う必要があります。

ゲイン設定に関するこの手動のフィードバックのために、スペクトル掃引には余計な時間がかかっていました。更に、一般的なsEQEのセットアップでは、スタンドアロンの（DC測定ができない）ロックインアンプを使用しているため、太陽電池デバイスのDC I-V特性評価を行うためには、測定装置をDUTに再配線する必要がありました。

M81型ロックインアンプ搭載SMUを使用すると、従来のsEQEセットアップで使用されていた2つのロックインアンプ、電流プリアンプ、および直流特性評価用のSMUを、M81型本体と2つのCM-10電流測定モジュールで置き換えることができます（図2）。
CM-10モジュールには、ノイズの多い環境で高感度な測定を行うためのアナログフィルタに加え、トランスインピーダンス増幅機能も含まれています。

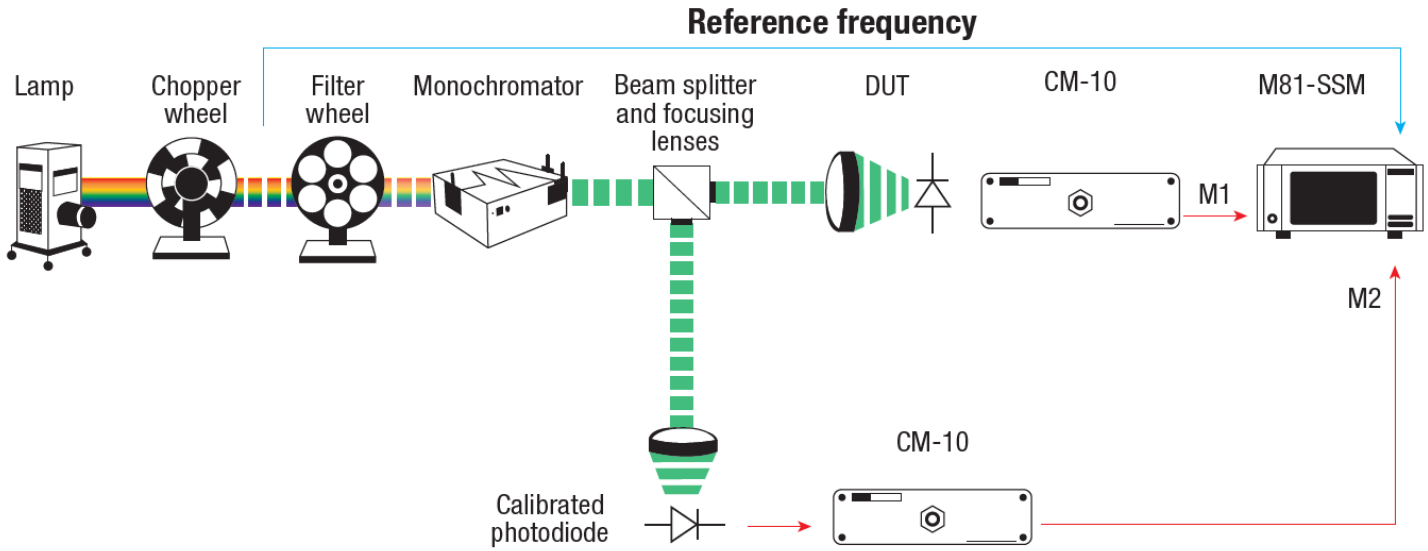

図2　M81型ロックインアンプ搭載SMUとCM-10モジュールによるsEQE計測の測定セットアップ
M81型により、DC I-V測定とAC光電流ロックイン測定の両方を行うことができます。

M81型によるsEQE測定では、チョッパホイールの基準信号をM81型のReference Inに入力することで、測定チャンネル1のCM-10モジュールで測定されたDUT光電流と、測定チャンネル2のCM-10モジュールで測定された校正済みフォトダイオードからの光電流信号を、同時に同期復調します。測定チャンネル2のCM-10モジュールの代わりに、スタンドアロンのパワーメータのアナログ出力を復調することもできます。

M81型の内部ADCが同期してサンプリングを行うので、制御PCからの1つのクエリで、ある時点での電流信号と光パワー信号の大きさと位相を取得できます。さらに、M81型とCM-10モジュールの組合せにより、微小信号検知のためのロックイン測定と、電流vsバイアス特性評価のDC測定のどちらの測定も可能です。DCおよびACの切り替えの利点と、電流測定の内蔵オートレンジの詳細については、このノートの「結果」セクションで説明します。

M81型を用いて、C60アクセプタ分子と亜鉛フタロシアニン(Zn-Pc)ドナー分子を含むバルクヘテロ接合に基づくOSCのsEQE特性評価を行いました。ZnPc:C_{60}は最高効率のOSCではありませんが、この組成はこれまでに広く研究されており、モデルシステムとして考えることができます。[6] デバイスは、高真空チャンバ内に取り付けられたガラス基板上に、構成有機半導体を熱蒸着することによって作られます。2つのソースから同時に2つの材料を蒸発させることにより、ブレンドされた層を容易に実現することができます。各材料の速度は、水晶振動子マイクロバランスを介してモニタされます。シャドウマスクを用いた金属端子の蒸着により、複数のOSCデバイスを各基板上に作成します。薄い透明金属膜、または予め構造化されたITOによって、透明電極が形成されます。OSCは空気安定性がないため、デバイスはエポキシ樹脂を用いてガラス蓋に密封されます。電極はガラス蓋の外側から接触できるように取り付けられます。

SweepMe!測定ソフトウェア[7]によりモノクロメータとフィルタを制御して、波長を掃引しながらM81型からのデータ取得を行いました。

結果

sEQEの特性評価に先立って、OSCデバイスのI-V測定を実施しました(図3)。sEQE測定は時間がかかることが多く、多くの場合、デバイスが動作しているかどうかを簡単かつ迅速に判断するためにI-V測定が行われます。加えて暗I-V測定は、デバイス内のp-n接合の品質や、高い接触抵抗などの製造上の問題の確認・洞察・フィードバックに有用です。

こういった測定ではM81型はDC測定用に設定され、CM-10モジュールでDUTへバイアス電圧をプログラムでスイープしながら、デバイスの電流を測定します。

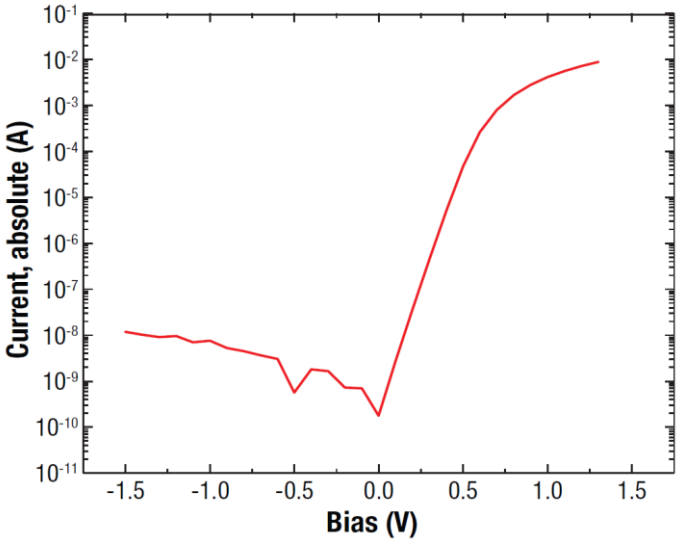

図3 CM-10およびM81型によるOSCデバイスのI-V特性評価
M81型のロックインモードからDCモードへの設定変更は、コンピュータインターフェースを介して遠隔操作で行うことができます。I-V曲線は、EQE測定の前に、不良デバイスを除外するためのスクリーニングステップとして使用できるうえ、動作サンプルの欠陥密度の評価にも利用できます。

I-V測定を実施した後、接続はそのままにCM-10モジュールをロックイン検出設定にすることで、sEQE測定に進むことができます。

前述のように、sEQE測定は、DUTの波長依存性光応答と、DUTに衝突する光の絶対強度を算出するリファレンス測定から構成されます。図4にモノクロメータの波長に対するOSCデバイスの変調光電流の大きさを示します。デバイスの光電流はランプ、フィルタ、モノクロメータ特性、分子ブレンドの電子構造、材料中の再結合過程によって決まり、675nm付近にピークを示しました。

このサンプルでは、光電流は波長の掃引により7桁にわたって変化し、電流測定モジュールにおいて複数のレンジ切り替えが必要となります。このレンジ切り替えは、M81型のオートレンジ・アルゴリズムで処理されます。DC測定でのオートレンジでは、単純に電流の大きさでレンジが決まりますが、ロックインモードにでは、CM-10は信号の大きさだけでなく、基準信号の周波数に基づいてレンジを決定します。これにより、小さな電流レンジで電流アンプの帯域幅が狭くなることに対応することが可能です。今回の測定では、測定値の精度を保つために、ロックイン基準周波数が現在のレンジの-3dBカットオフ周波数の10%よりも大きい場合、CM-10はより高い電流レンジにオートレンジするように設定されました。170Hzの変調周波数に対し、10%の周波数閾値では1μAが使用できる最低レンジになります。この設定により、図4に示される往復のスペクトルスキャン測定は、インピーダンス変換アンプの調整が不要となり、レンジ切り替えを含めても231秒で完了しました。

より微小な電流レンジの使用を含むオートレンジ機能の詳細については、別途 アプリケーションノートを参照ください。

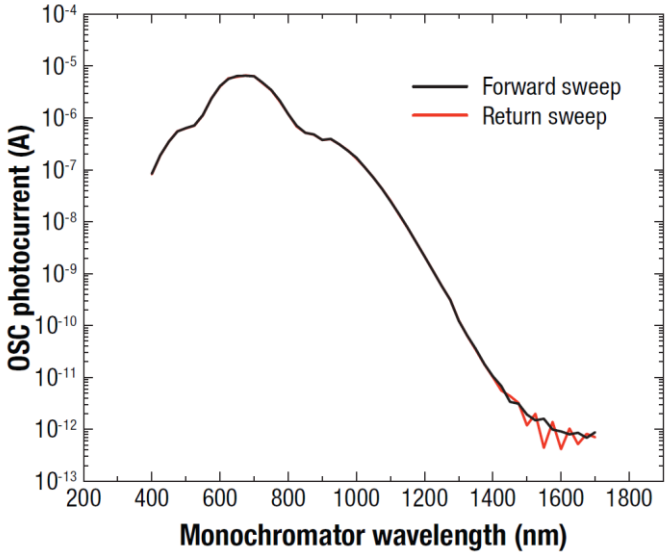

図4 OSCデバイスの光電流測定の生データ

CM-10モジュールのオートレンジ機能により、往復の測定に要する時間は、フィルタの変更を含めて4分未満でした。

EQEの計算のためには、サンプル位置での各波長の光強度を知る必要があります。すべてのスペクトル範囲をカバーするために、SiとInGaAsの校正済みフォトダイオードを使用しました。この2つのダイオードの応答は図5aのように補間され、校正されたうえで図5bのように統合されました。このように、SiダイオードとInGaAsダイオードの結果から、ランプ、フィルタ、回折格子など、すべての影響を加味した完全な強度スペクトルを得ることができました。最終的に、任意の波長に適用するために、スペクトルは再度補間されました。

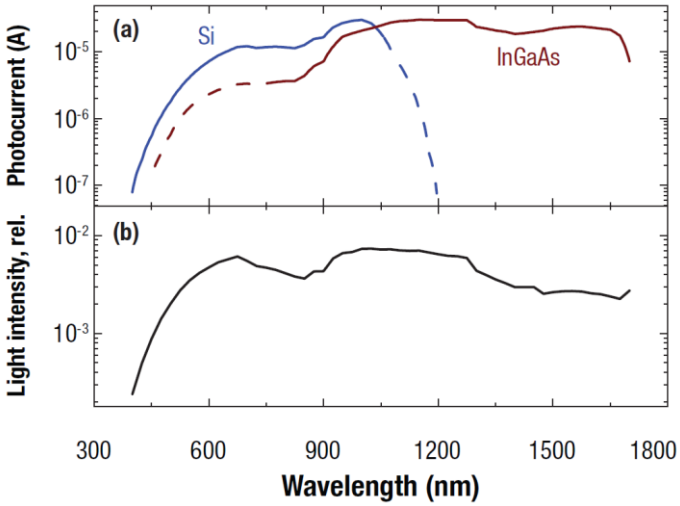

図5 DUTの光電流を各波長での入射光子数で正規化するためのリファレンスフォトダイオード測定結果

図6に、OSCデバイスの正規化された(相対的な)sEQEスペクトルを示します。このsEQEスペクトルは、構成材料のZnPcおよびC_{60}の励起子エネルギーでのピークを持ち、低エネルギー側で減少しています。EQEの高感度なロックイン測定により、この低エネルギー側のテールから、よく知られたZnPc:C_{60}の1.0eVと1.5eV間のCT状態吸収[8]が明らかになりました。

このように、M81型のデフォルトのAC電流オートレンジ機能により、 6桁を超えるsEQE応答を簡単に測定できることが分かりました。CM-10のより小さな電流レンジや後処理を活用することで、sEQE測定のダイナミックレンジは簡単に7～8桁に拡張することができます。

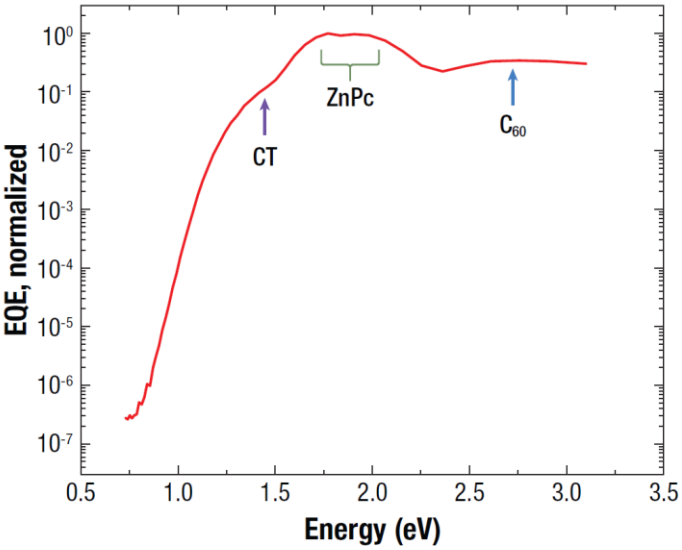

図6 OSCデバイスZnPc:C_{60}のEQE測定結果
構成材料の励起子ピークと、電荷移動(CT)のブロードなピークが観測された。

おわりに

このアプリケーションノートでは、M81型による複数チャンネル同期ロックイン測定と、信頼性の高い電流オートレンジ機能による、効果的なsEQE分光測定のデモンストレーションを示しました。OSCデバイスZnPc:C_{60}の、効率強度が6桁にわたる広帯域のsEQEスペクトル測定を、回折格子やフィルタの変更、往復のスイープをすべて含めても4分という短時間で効率的に実施することができました。さらに、AC/DC測定切り替え機能により、同じ太陽電池デバイスで、配線の繋ぎ変え無しに、in-situで暗状態だけでなく明状態のI-V特性評価も実施が可能となりました。

M81型の技術・機器構成は、ペロブスカイトなどの他の太陽電池材料や、新規の光検知技術の評価に容易に拡張することができます。

■ 多ch同期 ロックインアンプ搭載 ソースメジャーユニット M81型 ☞

M81型は、従来のDC測定に加え ロックインアンプによる高感度 I-V抵抗測定、微分コンダクタンス測定を行える最新のソースメジャーユニットです。
電圧感度:nV、電流感度:10fA、6端子までの同期測定が可能です。ソフトウエアオプションにより 印加電圧/電流スイープや、温度、磁場制御も可能になります。半導体、超伝導、量子･スピン、二次元、熱電など 先端デバイスの評価に最適です。

詳細はこちら ☞

Copyright © Lake Shore Cryotronics, Inc. All rights reserved
仕様は変更される場合があります。

Lake Shore Cryotronics、およびLake Shoreのロゴ、正方形のロゴマーク、
Cernoxは、Lake Shore Cryotronics,Inc.の登録商標です。

参照されているその他すべての商号は、それぞれの会社のサービスマーク、
商標または登録商標です。

このアプリケーションノートは、Lake Shore社のアプリケーションノート「Enhanced Measurement Throughput of Sensitive External Quantum Efficiency Characterization for Solar Cell and Photodetector Devices」を和訳したものです。

参考文献

[1] H. Li et al., "Temperature-dependent Schottky barrier in high-performance organic solar cells," Sci Rep, vol. 7, p. 40134, Jan 2017.
[2] W. Q. Wu, P. N. Rudd, Q. Wang, Z. Yang, and J. Huang, "Blading Phase-Pure Formamidinium-Alloyed Perovskites for High-Efficiency Solar Cells with Low Photovoltage Deficit and Improved Stability," Adv. Mater., vol. 32, no. 28, p. e2000995, Jul 2020.
[3] J. Liu et al., "Tunable Schottky barrier width and enormously enhanced photoresponsivity in Sb doped SnS2 monolayer," Nano Research, vol. 12, no. 2, pp. 463 – 468, Feb 2019.
[4] Y. Tang et al., "WSe2 Photovoltaic Device Based on Intramolecular p-n Junction," Small, vol. 15, no. 12, p. e1805545, Mar 2019.
[5] S. Zeiske, C. Kaiser, P. Meredith, and A. Armin, "Sensitivity of Sub-Bandgap External Quantum Efficiency Measurements of Solar Cells under Electrical and Light Bias," ACS Photonics, vol. 7, no. 1, pp. 256 – 264, 2019.
[6] K. Vandewal et al., "Absorption Tails of Donor:C60 Blends Provide Insight into Thermally Activated Charge-Transfer Processes and Polaron Relaxation," J. Am. Chem. Soc., vol. 139, no. 4, pp. 1699 – 1704, Feb 2017.
[7] https://sweep-me.net/ にて入手可能
[8] K. Vandewal, "Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems," Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 67, pp. 113 – 33, May 2016.

株式会社 東陽テクニカ 脱炭素・エネルギー計測部

〒103-8284 東京都中央区八重洲1-1-6
TEL. 03-3245-1103 FAX. 03-3246-0645 E-Mail:keisoku@toyo.co.jp
www.toyo.co.jp/material

大阪支店	〒532-0003	大阪府大阪市淀川区宮原 1-6-1（新大阪ブリックビル）	TEL. 06-6399-9771	FAX. 06-6399-9781
名古屋支店	〒460-0008	愛知県名古屋市中区栄 2-3-1（名古屋広小路ビルヂング）	TEL. 052-253-6271	FAX. 052-253-6448
宇都宮営業所	〒321-0953	栃木県宇都宮市東宿郷 2-4-3（宇都宮大塚ビル）	TEL. 028-678-9117	FAX. 028-638-5380
R&Dセンター	〒135-0042	東京都江東区木場1-1-1	TEL. 03-3279-0771	FAX. 03-3246-0645