

# ペロブスカイト/Si タンデム型太陽電池の コンビナトリアルデバイスプロセス：新奇的な薄膜物性その場診断手法

## Combinatorial device process of Perovskite/Si tandem solar cells: Novel in-situ diagnostics for thin-film properties

○松木伸行<sup>1</sup>, 川嶋 一裕<sup>2</sup>, 伊高 健治<sup>3</sup>, 岡本 裕二<sup>4</sup>, 鈴木 義和<sup>4</sup>, 佐藤 知正<sup>1</sup>, 鯉沼秀臣<sup>2,4,5</sup>

(神奈川大工<sup>1</sup>, (株) コメット<sup>2</sup>, 弘前大<sup>3</sup>, 筑波大<sup>4</sup>, 物材機構<sup>5</sup>)

°Nobuyuki Matsuki<sup>1</sup>, Kazuhiro Kawashima<sup>2</sup>, Kenji Itaka<sup>3</sup>, Yuji Okamoto<sup>4</sup>, Yoshikazu Suzuki<sup>4</sup>, Tomomasa Sato<sup>1</sup> and Hideomi Koinuma<sup>2,4,5</sup> (Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, Comet Inc.<sup>2</sup>, Hirosaki Univ.<sup>3</sup>, Tsukuba Univ.<sup>4</sup>, NIMS<sup>5</sup>)

E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

有機無機ハイブリッドペロブスカイト(ペロブスカイト)薄膜と結晶 Si とによる高効率タンデム型太陽電池の開発には、材料組成、プロセス条件からデバイス構造に至るまでの最適化に膨大な実験量を要する。実験の効率化と再現性の大幅な向上を実現させる手段として、コンビナトリアル手法[1,2]の導入が有効であり、ペロブスカイト/Si タンデム型太陽電池を創製するプロセス装置の構築を計画している。コンビナトリアルデバイスプロセス(CDP)においては、膜厚や組成などのその場診断によるフィードバック制御が重要となる。太陽電池を構成する各層の構造は多結晶やアモルファス等であり、また製膜中の反応圧力が  $10^2$  Pa 以上の場合もあるので、高速電子線回折が適用できない。そこで、本研究では薄膜の構造や製膜条件の制約を受けない分光エリプソメトリーを診断プローブとして導入することを提案する。

分光エリプソメトリー (Spectroscopic ellipsometry: SE) による薄膜構造解析では、材料物性を反映する誘電関数  $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) - i\epsilon_2(\lambda)$ 、偏光入射角度  $\theta$ 、p, s 偏光それぞれの振幅反射係数  $r_p$ ,  $r_s$  (測定により取得) が既知であれば膜厚  $d$  を決定できる。また逆に、 $d$ ,  $\theta$ ,  $r_p$ ,  $r_s$  が既知であれば誘電関数  $\epsilon(\lambda)$  を決定することができる。しかし、 $\epsilon(\lambda)$  と  $d$  とが堆積中同時に変化するような場合には、SE 測定からその場で薄膜物性を決定することは困難である。そこで、膜厚測定に水晶振動子膜厚モニターを併設し、別途取得される膜厚  $d$  を用いることにより  $\epsilon(\lambda)$  を決定可能にする。この結果、製膜中における材料組成、光学バンドギャップや、透明導電層のキャリア移動度・密度などの物性値が求まるようになる。

CDP に SE 測定を適用する際、計測偏光がマスク機構などにより遮蔽されることを避けるため、なるべく基板に対して垂直に近い測定入射角度  $\theta$  に設定しつつかつ高精度で物性値をその場診断したい (図 1)。そこで、エリプソメトリーパラメータのひとつである  $\psi =$

$\tan^{-1}(|r_p|/|r_s|)$  の、膜厚変化に対する変化量の絶対値  $|d\psi(\lambda)|$  を計算し、十分な精度を得られる  $\theta$  の範囲を考察した。図 2 に、膜厚 70 nm の  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) を堆積した Si 基板上に製膜されたペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) の膜厚が 100.0 nm から 101.0 nm へ 1 nm 増加した場合における  $|d\psi(\lambda)|$  の、異なる  $\theta$  ( $10^\circ \sim 70^\circ$ ) に対する計算結果を示す。ペロブスカイトの誘電関数は文献 [3] に記載された Tauc-Lorentz パラメータを用いて形成した。回転検光子型エリプソメータにおける  $\psi(\lambda)$  の測定精度は  $0.01^\circ$  程度である。このことから、 $|d\psi(\lambda)|$  が精度値よりも十分に大きく測定に適した  $\theta$  は約  $20^\circ$  以上であり、また  $\theta \sim 60^\circ$  近傍のとき  $|d\psi(\lambda)|$  のピーク値が最大 (測定感度が最大) となっていることがわかる。

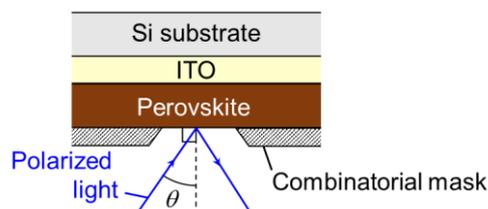


図 1 SE によるその場観察の試料配置と偏光入射角度

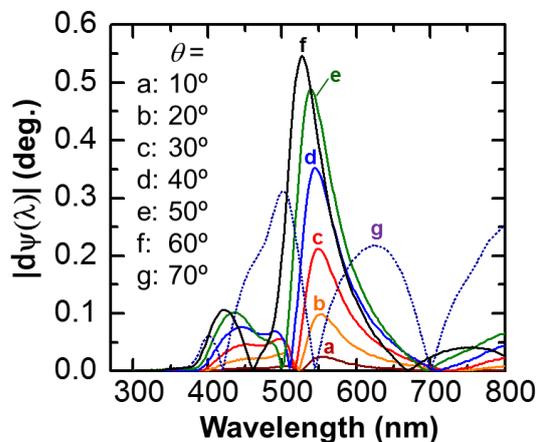


図 2 異なる測定入射角度 ( $10^\circ \sim 70^\circ$ ) における  $|d\psi(\lambda)|$  の波長依存性 (計算結果)

- [1] H. Koinuma and I. Takeuchi, *Nature Materials* **3**, 429 (2004).  
 [2] N. Matsuki *et al.*, *Applied Physics A* **79**, (2004).  
 [3] M. Shirayama *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **5**, 01412 (2016).