SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

走査型プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡）　SPM-8100FM

ペロブスカイト結晶の大気非暴露測定と電流測定

小暮 亮雅

ユーザーベネフィット

- ◆ 大気非暴露環境でSPM/AFM測定ができます。
- ◆ ペロブスカイト結晶表面の本来の形状を観察できます。
- ◆ ペロブスカイト結晶表面の微視的な電流パスを可視化できます。

■はじめに

ペロブスカイト結晶は、太陽電池や発光ダイオード、半導体素子への利用評価が進められています。特長として、価格面では従来のシリコン基板を用いた素子と異なり、ガラスやフィルムなどの基板に液体を印刷する技術を用いるため、安価に作製が可能です。性能面では、例えばペロブスカイト太陽電池の発電効率が20%を超えるようになってきているように性能の良さがうかがえます。そこで近年はさらなる高性能化を目的としてSPM/AFMによる微視的な形状観察と電気電子特性解明が求められるようになってきています。

課題は、一般的なペロブスカイト結晶は水分に反応して劣化が進んでしまうため、水分を避けた研究が必要となることです。

そこで本報では、SPM/AFMと、低湿度雰囲気を実現する大気非暴露グローブボックスを用いたペロブスカイト結晶の形状観察・電流測定事例を紹介します。

■測定装置と大気非暴露グローブボックス

図1に島津製作所のSPM/AFMラインナップ (a), (b), (c)と、大気非暴露グローブボックス (d) を示します。SPM/AFMは、試料表面を微小なプローブで走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。大気非暴露グローブボックスは、ボックス内の酸素と水分を循環精製器で除去し続けることで、ボックス内の酸素と水分を1 ppm以下まで低減できます。

（a）SPM-9700HT　（b）SPM-Nanoa™　（c）SPM-8100FM　（d）大気非暴露グローブボックス

図１　島津SPM/AFMラインナップと大気非暴露グローブボックス

■測定試料と測定条件

図2に測定試料を示します。試料は10 mm×10 mm透明導電基板（Indium Tin Oxide：ITO基板）に成膜したペロブスカイト結晶膜です。この試料をSPM/AFM用の試料台に載せ、導電性両面テープで電流測定用の導通を確保しました。測定条件を表1に示します。

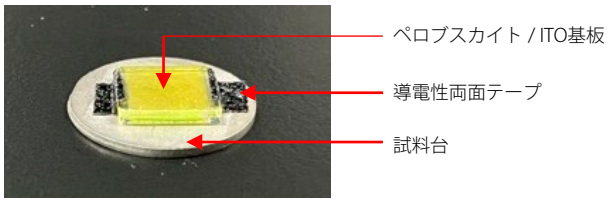


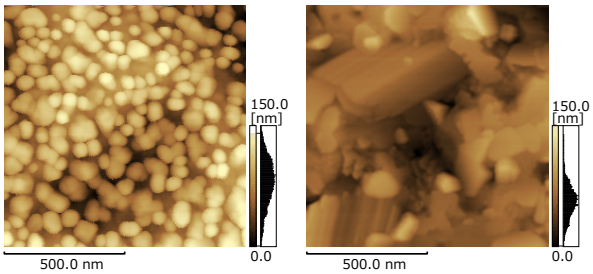
図２　測定試料

表１　測定条件

装置	走査型プローブ顕微鏡　SPM-8100FM
スキャナ	HTスキャナ (最大走査範囲　XY：10 µm　Z：1 µm)
ホルダ	微小電流ホルダ　測定範囲 ±10 nA
観察モード	XY測定　（画素数　X: 256 Y: 256）
	ZXY測定　（画素数　Z: 2048 X: 128 Y: 128）
パージガス	アルゴン
露点	- 80 ℃
酸素濃度	0.4 ppm

■大気非暴露試料と暴露試料の形状比較

図3にペロブスカイト結晶膜の大気暴露試料 (a) と非暴露試料 (b) のXY測定で得た形状像を示します。試料は別々に保存したものを観察しています。大気暴露試料には、大気中の水と試料の反応生成物と考えられるおおよそ100 nmの微結晶構造が確認できます。一方、大気非暴露試料はペロブスカイトの板状結晶が本来の形状を維持したまま観察できています。



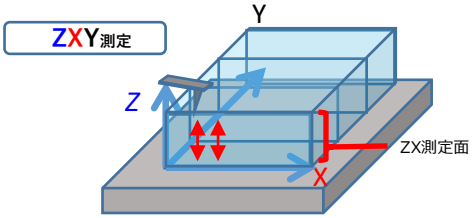
（a）大気暴露試料　（b）大気非暴露試料

図３　大気暴露・非暴露の形状比較

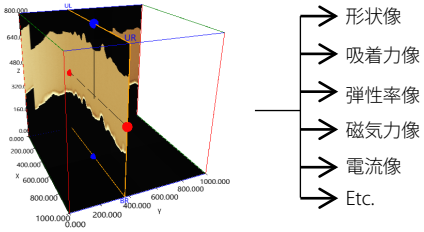
■ZXY測定を用いた電流測定

本報ではZXY測定を用いた電流測定を行いました。図4にZXY測定の模式図を示します。ZXY測定はフォースカーブ測定がベースです。フォースカーブ測定は、探針と試料間の距離（Z）を大きく変化させながら（アプローチとリリース）その際に探針が受ける力を記録します。ZXY測定はフォースカーブ測定をX方向へ連続測定してZX測定面を作成したのち、さらにY方向に連続して測定することでZ・X・Yの三次元情報をもつボリュームデータを取得する手法です (a)。そして、得られたボリュームデータから任意のXY平面やZX測定面を構築させます(b)。本測定ではフォースカーブ測定と同時に探針-試料間の電流を検出しています[1, 2, 3, 4]。

本ペロブスカイト結晶のような微小結晶が多い試料の観察では、従来のコンタクトモードより、ZXY測定を行う方が良好な結果を得られます。



（a）ZXY測定模式図



（b）ボリュームデータとそこから構築する画像例

図 4　ZXY測定模式図とボリュームデータ

■電流測定結果

本測定はSPM-8100FMを用いました。図5にZXY測定による形状像と電流像の構築結果を示します。表 1 で示したように測定画素数は128×128です。形状像では100～200 nmのサイズの揃ったペロブスカイトの板状結晶が観察でき、同視野の電流像では数～10 pAの電流が確認できました。形状像と電流像を比較すると、板状結晶面は電流値が小さく、高さの低いところや結晶の隙間で電流値が大きくなっている傾向が認められます。高さの低いところは、下地であるITO基板の影響が出ている可能性が考察できます。従いまして、形状をより平坦にすることが改良点として考えられます。

このようにSPM/AFMの電流測定は、試料の微視的な電流パスを可視化することが可能です。

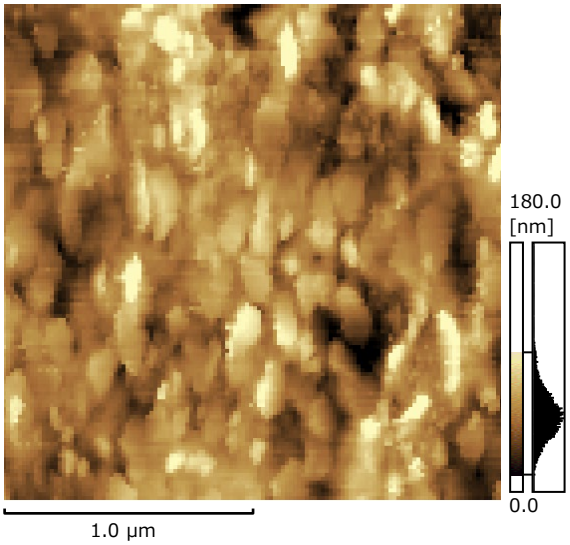
■まとめ

ペロブスカイト結晶膜を大気非暴露環境にて観察し、試料本来の形状を確認できました。ZXY測定を用いた電流測定で結晶膜の微視的な電流パスを可視化することができました。

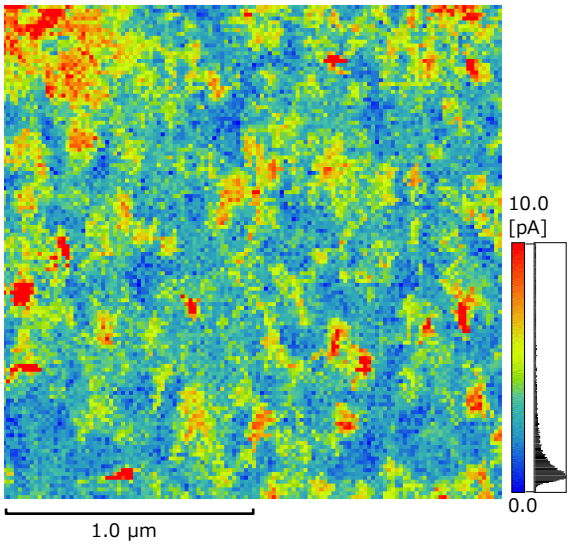
＜謝辞＞
本アプリケーションの作成にあたり、早稲田大学 石井あゆみ先生に試料のご提供や分析条件のご教示など多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

＜関連アプリケーション＞

1. SPMの新しい測定方法 ZXY測定の確立-苦手な測定を克服- Application News No.S047
2. ZXY測定による時期力空間分布の可視化 Application News No.S049
3. ZXY測定による電流分布の可視化-黒鉛試料の電流測定- Application News No. 01-00256-JP
4. 全固体リチウムイオン電池正極・負極材料の大気非暴露 SPM (AFM) 測定 Application News No. 01-00356-JP



（a）形状像



（b）電流像

図 5　電流測定結果

SPM-Nanoaは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/
01-00784-JP　初版発行：2024年 11月
島津コールセンター　0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2024

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

SPM-8100FM
走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)

関連分野

- 電気・電子
- 新エネルギー
- 太陽電池
- 工業材料・マテリアル
- 先端材料

- 価格お問い合わせ
- 製品お問い合わせ
- 技術お問い合わせ
- その他お問い合わせ