

16 Amorphous and Microcrystalline Materials | Poster presentation : 16 Amorphous and Microcrystalline Materials (Poster)

[19p-P10-1~6] 16 Amorphous and Microcrystalline Materials (Poster)

[19p-P10-1]

Design of optical thin films for building-integrated photovoltaics using numerical calculations

○(M2)Sou Kubota^{1,2}, Seiya Watanabe¹, Leo Adachi^{1,2}, Zhihao Xu², Sai Hitoshi², Michio Kondo^{1,3}, Hiroyuki Wada¹ (1.Tokyo Inst. Tech, 2.AIST, 3.Waseda Univ)

[19p-P10-2]

Improvement of semiconductor properties of MoO_x films with N₂ annealing prepared by ECR

○Takuma Yoshida¹, Futa Imai¹, Yoji Saito², Yasuyuki Kobayashi¹, Ryosuke Watanabe¹ (1.Hirosaki Univ., 2.Seikei Univ.)

[19p-P10-3]

Evaluation of surface passivation properties of ECR sputter deposited MoO_x-Si hetero-junction solar cells

○Futa Imai¹, Takuma Yoshida¹, Yoji Saito², Yasuyuki Kobayashi¹, Ryosuke Watanabe¹ (1.Hirosaki Univ., 2.Seikei Univ.)

[19p-P10-4]

A study on Spin-coated TiO₂-ZrO₂ Antireflection Films onto Textured Si Solar Cells

Tomomi Sako¹, ○Yoji Saito¹ (1.Seikei Univ.)

[19p-P10-5]

Influence of passivation films grown by nitric acid oxidation on heterojunction silicon solar cells using molybdenum oxide

Akira Mitsuhashi¹, Tomoya Suzuki¹, ○Ryosuke Watanabe², Yoji Saito¹ (1.Seikei Univ., 2.Hirosaki Univ.)

[19p-P10-6]

Effects on intrinsic Si-Cl and water vapor on the devitrification of silica glass

○Naohiro Horii¹, Ryouko Inaba¹, Yuuki Hashimoto¹, Kuzuu Nobu², Hideharu Horikoshi³ (1.Nat. Inst. of Tech. Fukui Col., 2.Univ. of Fukui, 3.Tosoh SGM)

数値計算による建材一体型太陽電池用光学薄膜の設計

Design of optical thin films for building-integrated photovoltaics using numerical calculations

東工大物質理工¹, 産総研², 早大³

○久保田 聡^{1,2}, 渡邊 誠也¹, 足立 零生^{1,2}, 徐 志豪², 齋 均², 近藤 道雄^{1,3}, 和田 裕之¹

Tokyo Inst. Tech¹, AIST², Waseda Univ.³

○Sou Kubota^{1,2}, Seiya Watanabe^{1,2}, Leo Adachi^{1,2}, Zhihao Xu², Hitoshi Sai², Michio Kondo^{1,3}, Hiroyuki Wada¹

E-mail: kubota.s.ak@m.titech.ac.jp

カーボンニュートラルの観点から、建物のエネルギーのゼロエミッション化に向け、壁面設置太陽電池が期待されている。従来の黒色の太陽電池モジュールは、建物の意匠性を損ねたり、景観との親和性が低かったりすることが懸念されるため、光学薄膜を用いて太陽電池の色調を制御することが提案されている¹。しかし、白色の太陽電池モジュールを実現するためには、多くの可視光を反射する必要がある、太陽電池の変換効率が著しく低下する。また、光学薄膜への入射角によって色調が変化することが懸念される。一方、2つのピークをもつ反射スペクトルにより、色調の角度依存性および太陽電池変換効率の低下を抑制できる²。しかし、所望の反射光の色調や明度に応じて、反射ピークの配置を適切に調整することは困難である。また、従来の設計方法では、薄膜設計ソフトウェアによって得られた反射スペクトルをもとに発電特性を計算する必要がある。本報告では、Excel のソルバー機能を用いた数値計算により、所望の反射光色相と太陽電池変換効率を実現するため、反射スペクトルの最適化を行ったことを報告する。

反射ピークの位置、高さ、半値幅をパラメータとして、Excel 上で2つの反射ピークをモデル化し、これらの足し合わせによって反射スペクトルを数式で表現した。また、入射角の影響を考慮し、反射率0~40°における反射スペクトルを計算した。スペクトルに基づいて反射光の色座標と太陽電池変換効率を計算し、目標値に近い特性が得られるようにパラメータを最適化した。

サンドベージュ (x, y: 0.404, 0.420) の色調およびいくつかの太陽電池変換効率 (ΔJ_{sc}) を目標値としてパラメータの最適化を行い、ターゲットとする反射スペクトルを得た。設計例を Figure. 1 に示す。変換効率の低下が 5%、10%の設計では、明度 (L^*) はそれぞれ 31.8, 43.7 であった。反射スペクトルに基づく光学設計により、太陽電池装飾用光学薄膜の膜構造が得られた。

本成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務で得られた成果である。

参考文献: 1) J. Escarré, et al. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, (2015).

2) L. Adachi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023).

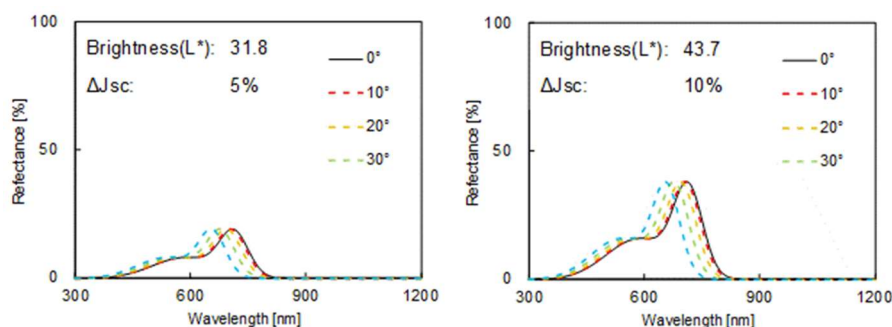


Figure 1. Optimized spectral reflection characteristics that achieve sandbeige color with different brightness and conversion efficiencies.

ECR スパッタ法により作製した MoO_x 薄膜の N_2 アニール効果

Improvement of semiconductor properties of MoO_x films with N_2 annealing prepared by ECR sputtering method

弘前大院理工¹, 成蹊大理工², °吉田拓真¹, 今井楓大¹, 斎藤洋司², 小林康之¹, 渡邊良祐¹

Hirosaki Univ¹, Seikei Univ², Yoshida Takuma¹, Imai Futa¹, Saito Yoji², Kobayashi Yasuyuki¹,
Watanabe Ryosuke¹

E-mail: ryowat@hirosaki-u.ac.jp

[はじめに]

酸化モリブデン(MoO_x)は仕事関数が 5 eV 程度と大きく、シリコンとヘテロ接合を形成することで接合界面のバンドが曲がり、太陽電池として機能する。また ECR スパッタ成膜では、スパッタ製膜中の基板への ECR プラズマ照射により、基板が低温時の試料作製時においても、高温での作製試料に近い良好な製膜が期待される。本研究では Si 基板上に MoO_x を ECR スパッタ法により成膜し、 N_2 アニールを行うことで MoO_x/Si ヘテロ接合太陽電池を作製した。作製した試料の半導体特性、太陽電池特性について I-V 測定、XRD 測定、XPS 測定を行い評価した。

[実験方法]

ECR スパッタ法により厚さ 20 nm の MoO_x 薄膜を厚さ $350 \pm 25 \mu\text{m}$ 、抵抗率 1-5 Ωcm 、 $15 \times 20 \text{ mm}^2$ の n 型単結晶シリコン基板(100)上に成膜した。成膜条件はターゲット:Mo、Ar 流量:10.7 sccm、 O_2 流量:2.0 sccm、マイクロ波電力 400 W、RF 電力 390 W、基板温度は室温とした。成膜後の試料に対して N_2 アニールを行った。アニールは試料ごとに 200°C、300°C、400°C にて 10 分間行った。I-V 測定用試料は、アニール後に真空蒸着で Ag 電極を表裏に形成した。作製した各試料の I-V 測定、XRD 測定、XPS 測定を行った。

[実験結果]

I-V 測定結果を図 1、2 に示す。図 1 より、アニール温度の増大にしたがって、整流比が大幅に改善していることがわかる。図 2 よりアニール前の試料では短絡電流、開放電圧がともに 0 に近い値だったのに対して、400°C アニール試料では短絡電流が 9.0 mA、開放電圧が 0.16 V と増加した。詳細については当日発表する。

[謝辞]本研究の一部は JSPS 科研費 23K04645 の助成を受けたものです。

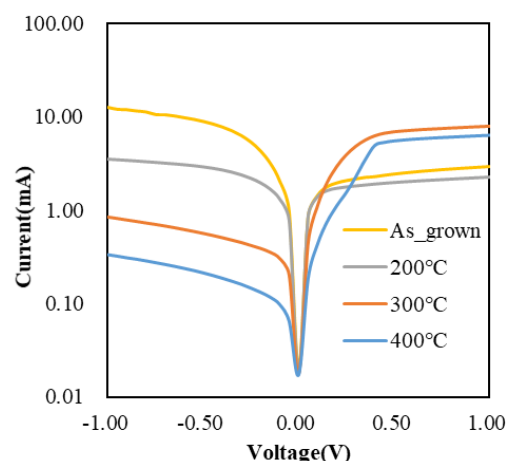


Fig.1 Dark I-V measurement results

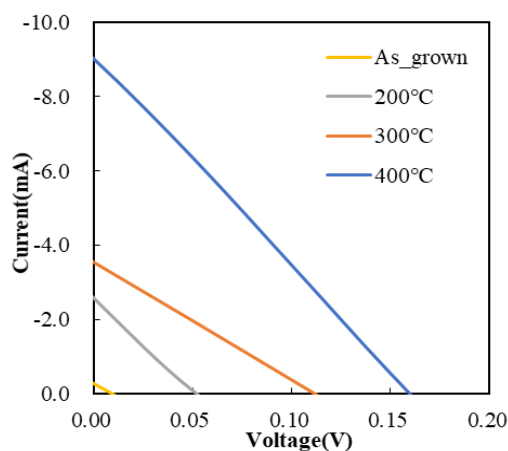


Fig.2 Light I-V measurement results

ECR スパッタ MoO_x-Si ヘテロ接合太陽電池の界面パッシベーション評価 Evaluation of surface passivation properties of ECR sputter deposited MoO_x-Si hetero-junction solar cells

弘前大院理工¹, 成蹊大院理工² °今井 楓大¹, 吉田 拓真¹, 齋藤 洋司², 小林 康之¹, 渡邊 良祐¹

Hirosaki Univ.¹, Seikei Univ.², °F. Imai¹, T. Yoshida¹, Y. Saito², Y. Kobayashi¹, R. Watanabe¹

E-mail: ryowat@hirosaki-u.ac.jp

【はじめに】

酸化モリブデンは仕事関数が大きく (6.9 eV)、シリコンとの接合界面でバンドが曲がり、太陽電池として機能する[1]。太陽電池の光電変換特性に大きな影響を与えるものとして界面準位による界面での光励起キャリア再結合がある。本研究では ECR スパッタ装置を用いて作製した酸化モリブデン-シリコンヘテロ接合太陽電池の MoO_x/Si 界面に、再結合を抑制するパッシベーション層として SiO₂を導入することで界面での再結合を抑制し、太陽電池の変換効率向上を目指した。

【実験方法】

基板は厚さ 350±25 μm、抵抗率 3.7-4.3 Ωcm の n 型単結晶シリコン基板(100)を 20 mm×20 mm にカットし、有機洗浄、アルカリ過水洗浄の後に希フッ酸により自然酸化膜を除去したものを使用した。洗浄したシリコン基板を大気中で焼成することで SiO₂ 熱酸化膜を形成し、さらにその上に MoO_x 膜を ECR スパッタ装置 (ECR-310, JSW アフティ) により形成した。Mo ターゲットを用い、製膜条件は Ar 流量 10.7 sccm、O₂ 流量 2.0-10.0 sccm、μ 波電力 400 W、RF 電力 390 W、基板温度は室温で行った。作製した試料に真空蒸着により表裏に Ag 電極を蒸着し太陽電池を作製した。SiO₂ パッシベーション層の膜厚は SiO₂ 膜無し、1 nm、2.1 nm で比較した。

【実験結果】

シリコン熱酸化膜のパッシベーション効果を I-V 測定により評価した。明状態の I-V 測定結果では、SiO₂ 膜厚 1 nm の試料が開放電圧、短絡電流共に最大となった。また、暗状態の I-V 測定結果では、SiO₂ 膜厚 1 nm の試料が最もダイオード特性が良好となった。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 23K04645 の助成を受けています。

参考文献

[1] L.G Gerling, *et al.*, Appl. Sci. 5(2015) 695-705.

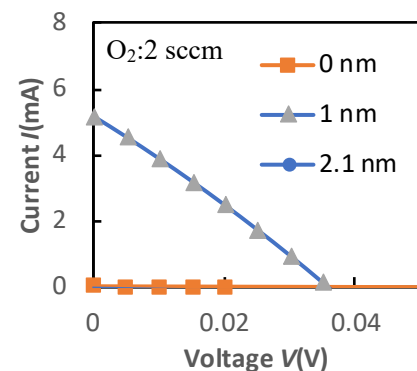


Fig.1 Light I-V curve

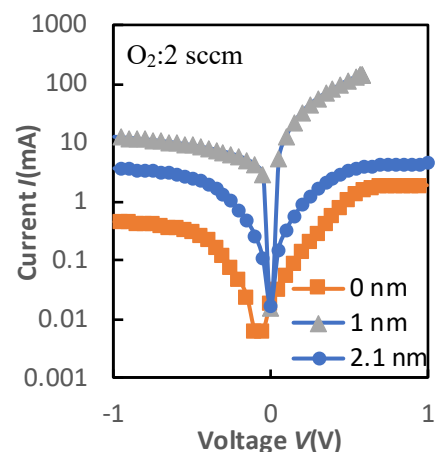


Fig.2 Dark I-V curve

スピンコート法によるテクスチャ化 Si 太陽電池上 酸化チタン・酸化ジルコニウム反射防止膜に関する研究

A study on Spin-coated TiO₂-ZrO₂ Antireflection Films onto Textured Si Solar Cells

成蹊大院理工¹, 佐古 知美¹, 齋藤 洋司¹

Seikei Univ.¹, [○]Tomomi Sako¹, Yoji Saito¹

E-mail: yoji@st.seikei.ac.jp

1. 目的

当研究室では、テクスチャ化 Si 基板上への反射防止膜形成に、安価な方法であるスピンコート法を検討している。今回、溶液には ZrO₂ と TiO₂ の混合溶液を用い、溶液の混合比率や形成条件等が、反射率及び太陽電池の特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 反射防止膜の形成

テクスチャ化した面方位 (100) p 型単結晶 Si 基板上に、(株)高純度化学研究所製 TiO₂ 原料溶液 SYM-Ti05:ZrO₂ 原料溶液 SYM-ZR04 = 20:1,20:2,20:3 の溶液を滴下し、スピンコートした。その後、乾燥、焼成を行い、分光光度計を用いて反射率の測定を行った。

2.2 太陽電池の作製

テクスチャ化した厚さ 600 μ m、抵抗率 1 Ω ·cm の面方位 (100) p 型単結晶 Si 基板に n 層を形成し、反射防止膜を成膜した。Al で表面、裏面電極を作製し、太陽電池の I-V 出力特性の測定を行った。

3. 実験結果及び検討

各混合比率において適切な焼成温度を検討し、3つの比率全てにおいて適切な焼成温度は 550 $^{\circ}$ Cであった。図 1 に作製した反射防止膜の反射スペクトルを、図 2 に SYM-Ti05:SYM-ZR04 = 20:3 を用いて形成した反射防止膜の断面を示す。図 1 より SYM-Ti05:SYM-ZR04 = 20:3 の溶液による膜が最も反射を抑制できると分かった。

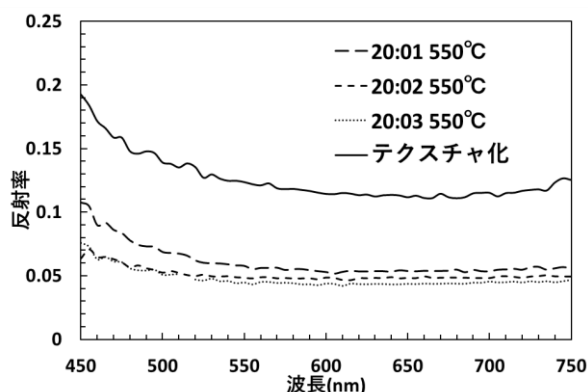


図 1 反射防止膜の反射スペクトル

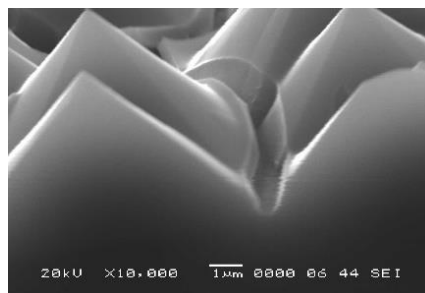


図 2 テクスチャ Si 上 SYM-Ti05:SYM-ZR04 = 20:3 を用いた反射防止膜の SEM 像

図 2 が示す様に、形成した反射防止膜はテクスチャ化の溝部においてひび割れが生じており、これは太陽電池の特性にも悪影響を及ぼすと考える。

4. 結論

SYM-Ti05:SYM-ZR04 = 20:3 の混合溶液により形成した反射防止膜は、波長 600nm において反射率を約 4.5% まで低減した。今後膜のひび割れ抑制等について検討する。

[謝辞] 本研究の一部は東芝デバイス&ストレージ社学術奨励制度の支援を受けて行われた。

酸化モリブデンを用いたヘテロ接合シリコン太陽電池 の硝酸酸化法によるパッシベーション膜の影響 Influence of passivation films grown by nitric acid oxidation on heterojunction silicon solar cells using molybdenum oxide

成蹊大院理工¹, 弘前大理工², 三橋 瑛¹, 鈴木智也¹, 渡邊良祐², 齋藤洋司¹
Seikei Univ.¹, Hirosaki Univ.², A. Mitsuhashi¹, T. Suzuki¹, Y. Saito¹, R. Watanabe²

E-mail: ryowat@hirosaki-u.ac.jp, yoji@st.seikei.ac.jp

1. 序論

遷移金属酸化物を用いたヘテロ接合シリコン太陽電池の研究が提案されている。中でも MoO_3 の仕事関数は 6.6eV と高く、拡散電位の増加が期待される[1]。一方、性能向上には界面のパッシベーションが重要と考えられる。本研究では c-Si 上に硝酸酸化膜を形成し、そのパッシベーション効果とヘテロ太陽電池の評価を行った。

2. 実験方法

n 型 c-Si 基板にバッファ層として硝酸に浸漬することで SiO_2 膜を形成後、水素雰囲気下で熱処理を行った[2]。酸化モリブデンの真空蒸着を行い、ITO 膜を RF スパッタリングで成膜、Ag 電極を蒸着し太陽電池を作製した。

3. 実験結果

洗浄のみの基板とパッシベーションの有無、でそれぞれキャリアライフタイムを測定した。 MoOx 膜を直接形成した場合でも向上したことから成膜自体で、ある程度のパッシベーション効果が得られることがわかった。酸化膜形成後の熱処理では、 400°C において向上がみられたが、その幅は大きくなく表面パッシベーションとしての有意性は得られなかった。

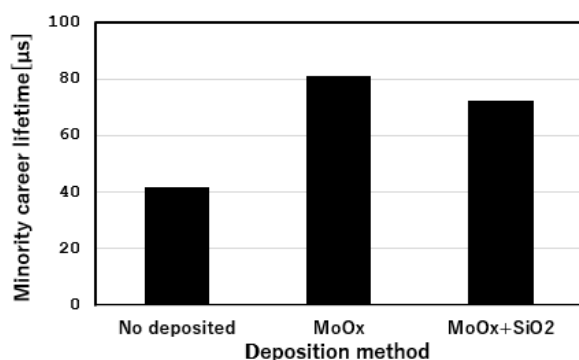


Fig. 1. Lifetime with deposition method

次にパッシベーションの有無における太陽電池の I-V 特性を示す。パッシベーション有りの場合、開放電圧、短絡電流と変換効率が低下した。これは酸化膜による直列抵抗の増加が原因であると考えられる。

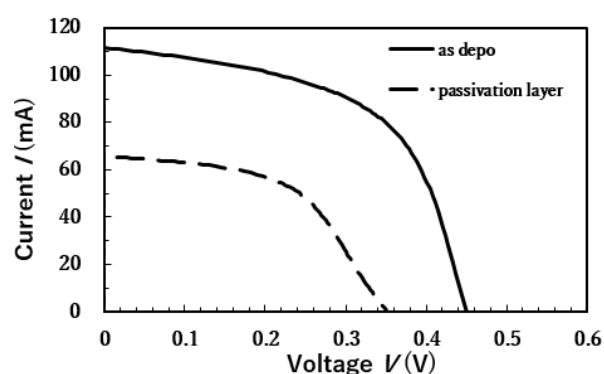


Fig. 2. I-V characteristics of passivation layer

4. 結言

バッファ層として硝酸酸化法による酸化膜を用いることでキャリアライフタイムの向上がみられた。しかし、酸化膜を用いることによる太陽電池の特性の向上には至っていない。これは酸化膜による直列抵抗の増加が原因であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は東芝デバイス&ストレージ社 学術奨励制度の支援を受けて実施した。

参考文献

- [1] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, and C. Battaglia, Applied Physics Letters 105, p.232109 (2014)
- [2] H. Kobayashi, K. Imamura, W.-B. Kim, S.-S. Im, Asuha, Applied Surface Science, Volume 256, Issue 19, pp.5744-5756 (2010)

シリカガラスの失透に及ぼす Si-Cl および水蒸気の影響

Effects on intrinsic Si-Cl and water vapor on the devitrification of silica glass

福井高専¹, 福井大院工², 東ソー・エスジーエム³○堀井直宏, 稲葉椋子, 橋本侑樹, 葛生 伸², 堀越 秀春³Nat. Inst. of Tech. (KOSEN) Fukui College¹, Univ. of Fukui², Tosoh SGM³○Naohiro Horii¹, Ryoko Inaba¹, Yuuki Hashimoto¹, Kuzuu Nobu², Hideharu Horikoshi³

E-mail: naop@fukui-nct.ac.jp

【はじめに】

シリカガラスの失透 (結晶化) は, 熱処理装置の炉心管などの製品寿命の低下に繋がる. 著者等は, OH 基や Cl 含有量の異なるシリカガラスと NaCl 粒を反応させた際の失透実験と評価を行い, 塩素を含有 (約 1000 ppm) するシリカガラスが, 深さ方向への失透の進行を抑制する効果を有することを報告してきた¹. さらに, シリカガラスの失透が反応雰囲気に含まれる水蒸気によってガラス表面に生成される Si-OH 基の影響を強く受けることを報告している². 本報では, 塩素含有シリカガラスの失透抑制に及ぼす水蒸気の影響に注目し, 失透抑制に対する水蒸気の効果について考察する.

【実験結果と考察】

表面を光学研磨したシリカガラス基板上の中心に秤量した NaCl 結晶粒 (約 0.1 mg) を一粒置き, 電気炉を用いて 800~1100°C の条件で熱処理を行った. 初期サンプルとして 800°C, 1 時間の熱処理を行い, 表面にクリストバライト層を成長させた. その後, 100°Cごと各 1 時間の熱処理を 800~1100°Cまで行いながら, 温度ごとの失透深さの変化を調べた. サンプルには, 製法 (VAD 法) が同じで塩素含有量や OH 基含有量が異なる合成シリカガラス基板 (東ソー製, ED-C: OH 無, 塩素 1000ppm 含有; ED-B: OH 無, 塩素無) を用いた. 反応雰囲気中に含まれる水蒸気の影響を調べるために, 空気中および真空中での比較を行った.

空気中と真空中でのシリカガラスの失透深さの熱処理温度依存性を Figure 1 に示す. 空気中では, 塩素含有シリカガラス (ED-C) は, 塩素を含まないシリカガラス (ED-B) に比べて, 失透深さが約 50%抑制されていることがわかる. 一方で, 真空中では塩素の有無による失透深さの差はみられない. 両者の違いのメカニズムについては当日報告する.

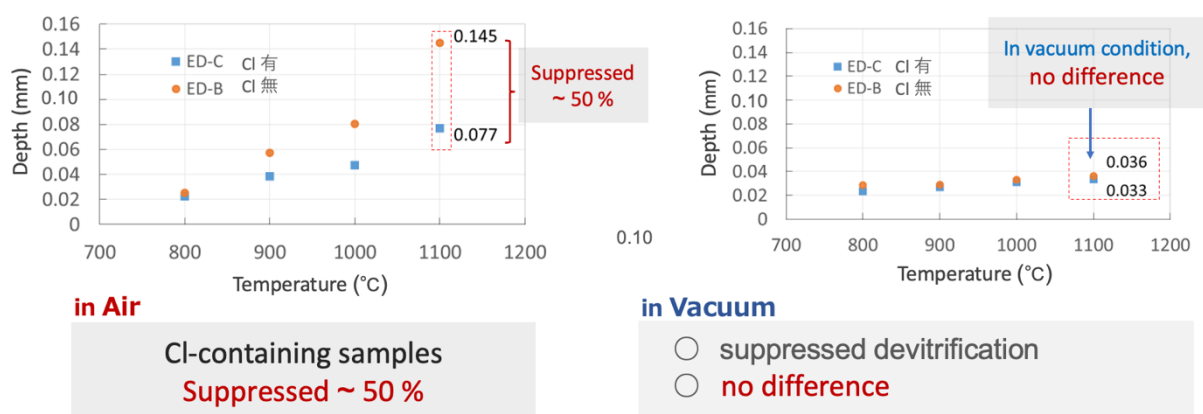


Fig.1 Temperature dependence of devitrification depth of silica glass sample; ED-B (no Cl) and ED-C (containing-Cl), (Left): in Air, (Right): in Vacuum condition.

- 1) Naohiro Horii, Akihiro Inouye, Nobu Kuzuu, Hideharu Horikoshi, "Effect of Suppression of Devitrification by Chlorine-containing Silica Glass", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 127, 10, p773-776 (2019)
- 2) Naohiro Horii, Nobu Kuzuu and Hideharu Horikoshi, "Promoting vitreous silica devitrification by placement on a NaCl grain at 800–1150°C, Japanese Journal of Applied Physics, 60, No.4, 045503(2021).

謝辞: 本研究の一部はパロマ環境技術開発財団の助成を受けて行われました.

16 Amorphous and Microcrystalline Materials | Oral presentation : 16.1 Fundamental properties, evaluation, process and devices in disordered materials

[16a-C32-1~10] 16.1 Fundamental properties, evaluation, process and devices in disordered materials

[16a-C32-1]

Water-excess cosolvent-free synthesis of poly(methylsilsesquioxane-co-dimethylsiloxane) liquids and deep-ultraviolet transparent elastic thermosetting resins

○Koichi Kajihara¹, Takuma Yoshida¹, Masanao Ishijima¹, Satoshi Yoshida², Akio Koike² (1.TMU, 2.AGC)

[16a-C32-2]

Development of fast proton conductors for high temperature and low humidity by Al–O–P crosslinking of sulfonated polysilsesquioxanes

○(D)Hirotaka Itakura¹, Ishijima Masanao¹, Kajihara Koichi¹ (1.TMU)

[16a-C32-3]

Preparation and evaluation of amorphous alumina freestanding thin films deposited by Pulse laser deposition (PLD)

○(M2)Sohei Ogasawara¹, Melbert Jeem², Kazuro Kizaki¹, Katayama Tsukasa³, Matsuo Yasutaka³, Ono Madoka¹ (1.Tohoku Univ., 2.Hokkaido Univ. Dep. Engineering., 3.Hokkaido Univ. RIES)

[16a-C32-4]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Interpretation of ELNES spectral differences between amorphous alumina based on local structure classification using deformation distance plane

○Yusuke Yuzawa¹, Takanori Asano¹, Hiroki Kawai¹, Kenji Nakamura¹, Yuta Aiba¹, Daisuke Hagishima¹, Hiroki Tanaka¹ (1.KIOXIA Corp.)

[16a-C32-5]

Structural Insights into Thermal Conductivity of Amorphous Germanium Using Topological Data Analysis

○Wu YenJu¹, Akagi Kazuto², Goto Masahiro¹, Xu Yibin¹ (1.NIMS, 2.Tohoku Univ.)

[16a-C32-6]

Molecular dynamics simulation of cooling rate dependence and nucleation of oxyfluoride glass structure

○Kenji Shinozaki^{1,2}, Masahiro Shimizu³ (1.AIST, 2.Osaka Univ., 3.Kyoto Univ.)

[16a-C32-7]

Investigation of the glass forming region by high-throughput micro-melting system: Effects of ZrO₂ and fifth component co-doping in the Na₂O-RO-SiO₂ system

○(M2)Tepei Osawa¹, Kishi Tetsuo¹, Tomita Kana¹, Yano Tetsuji¹ (1.Tokyo Tech.)

[16a-C32-8]

Structural changes in copper-bismuth silicate glass induced by laser irradiation

○Manaho Kuroiwa¹, Tsuyoshi Honma¹, Kenji Shinozaki^{2,3} (1.Nagaoka Univ. Tech., 2.AIST, 3.Osaka Univ.)

[16a-C32-9]

Electrochemical characterization of all-solid-state sodium ion batteries with laser-printed tin-iron-silicate anode

○Fumitaka Sato¹, Tsuyoshi Honma¹ (1.Nagaoka Univ. Tech.)

[16a-C32-10]

Correlation of photoelastic and elastic constants of barium lanthanum silicate glasses

○Ryuta Miyoshi¹, Akira Saitoh¹ (1.Ehime univ.)

ポリ(メチルシルセスキオキサン-*co*-ジメチルシロキサン)液体 および深紫外透明弾性熱硬化性樹脂の水過剰無共溶媒合成

Water-excess cosolvent-free synthesis of poly(methylsilsequioxane-*co*-dimethylsiloxane) liquids and deep-ultraviolet transparent elastic thermosetting resins

都立大¹、AGC² ○梶原 浩一¹、吉田 琢真¹、石島 政直¹、吉田 智²、小池 章夫²

TMU¹、AGC² ○Koichi Kajihara¹, Takuma Yoshida¹, Masanao Ishijima¹,

Satoshi Yoshida², Akio Koike²

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 ポリ(メチルシルセスキオキサン-*co*-ジメチルシロキサン) (poly(MeT-*co*-Me₂D)) は DT 型メチルシリコンともよばれ、シリコン樹脂の主成分として知られている(たとえば [1])。それらの前駆体を液体として得ることができれば、溶媒を用いずに成型でき、また溶媒除去に伴う体積変化や発泡への配慮も不要となるため樹脂作製にとって望ましい。他方、MeT 分率 (f_T) が高い poly(MeT-*co*-Me₂D) は固化しやすく、 $f_T > 0.7$ では液体前駆体は得られていなかった。今回、メチルアルコキシシランの加水分解と重縮合によって、水/アルコキシシラン比 (x) が高い ($x \geq 10$) 領域で親水性液体が得られることを見出し、それらを前駆体として熱硬化性 poly(MeT-*co*-Me₂D) 樹脂を作製した結果 [2] について報告する。

実験 メチルトリメトキシシラン (MeTMS)、ジメチルジメトキシシラン (Me₂DMS)、希塩酸を MeTMS:Me₂DMS:H₂O:HCl のモル比が 0.8:0.2: x :0.0002 ($f_T = 0.8$) となるよう混合し、20°C で 3 h 攪拌後、容器を密封し 80°C で 1 日熟成した。熟成後に液-液相分離した上層を抽出除去して下層を真空乾燥し、得られた液体を熱硬化させた。

結果と考察 Fig. 1 に $x = 3$ または 20 で作製した試料の真空乾燥後の写真を示す。前者は固体であったが、後者は液体となった。 $x = 5, 10, 20, 30$ で作製した試料の 40°C での粘度はそれぞれ $>10^6$ 、 $\sim 6 \times 10^5$ 、 $\sim 4 \times 10^4$ 、 $\sim 2 \times 10^5$ mPa s であり、 $x \leq 20$ では x の増大とともに減少した。

Fig. 2 に $x = 20$ で作製した液体前駆体を N₂ 雰囲気中で 200°C で 12 h および 250°C で 24 h 熱処理して作製した熱硬化性樹脂の写真と光吸収スペクトルを示す。直径 ~ 30 mm、厚さ ~ 5 mm の均一透明な試料が得られ、紫外吸収端は ~ 185 nm、波長 589 nm での屈折率 n_D と Abbe 数 ν_D はそれぞれ ~ 1.413 と ~ 57 、鉛筆硬度は $\sim 6H$ であった。また、一軸圧縮試験から求められた縦弾性係数(ヤング率)は ~ 260 MPa であり、試験後試料長は元の長さまで回復した。Fig. 3 にビッカース押込試験のその場顕微鏡観察写真を示す。圧痕は除荷後直ちに消失し、完全弾性回復挙動を示した。

[1] C. Robeyns, L. Picard, F. Ganachaud, Prog. Org. Coat. **125**, 287 (2018).

[2] T. Yoshida, M. Ishijima, S. Yoshida, A. Koike, K. Kajihara, Polym. Chem. **15**, 1937 (2024).

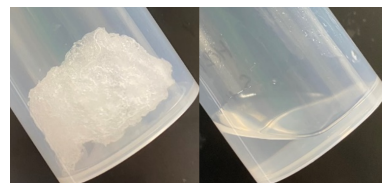


Fig. 1: Photograph of poly(MeT-*co*-Me₂D) samples prepared at $x = 3$ (left) and 20 (right) after vacuum drying.

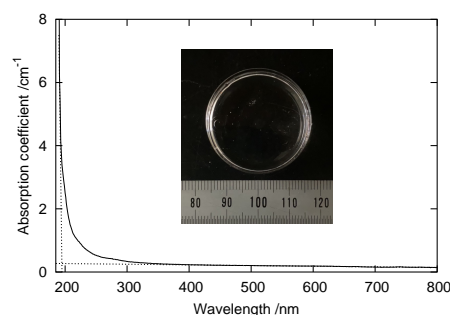


Fig. 2: Photograph and optical absorption spectrum of a poly(MeT-*co*-Me₂D) resin.

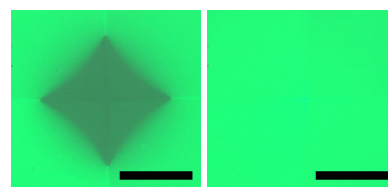


Fig. 3: *in-situ* images at the maximum load (left, 0.3 N) and immediately after unloading (right) of Vickers microindentation test of a poly(MeT-*co*-Me₂D) resin. The lengths of scale bars are 50 μ m.

スルホン化ポリシルセスキオキサンの Al-O-P 架橋による 高温・低湿度用高速プロトン伝導体の開発

Development of fast proton conductors for high temperature and low humidity by
Al-O-P crosslinking of sulfonated polysilsesquioxanes

都立大 [○](D)板倉 広昂, 石島 政直, 梶原 浩一

TMU [○](D)Hirota Itakura, Masanao Ishijima, Koichi Kajihara

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 固体高分子形燃料電池の特性向上と低コスト化のため、高温(100 °C 以上)・低湿度で作動可能な電解質膜が求められている。ポリシルセスキオキサン(poly(R-SQ); 一般式(RSiO_{3/2})_n)は、Si-O 骨格由来の高い熱的・化学的安定性を有することから、有機官能基 R に強酸性基を導入したプロトン伝導性 poly(R-SQ)が開発されてきた(たとえば[1])。他方、柔軟かつ高温・低湿度で高い伝導度を示す poly(R-SQ)系プロトン伝導体は得られていない。筆者らのグループは poly(R-SQ)液体の無共溶媒合成を実現したが、XRD 測定によってこれらには周期構造が確認され、直径~1 nm のコア-シェル型オリゴマーからなることが示唆された[2]。今回、R 基末端に強酸性基として SO₃H 基、架橋点として PO(OH)₂ 基をもつ poly(R-SQ)オリゴマーを合成し、これらを Al-O-P 結合を介して架橋することで、柔軟かつ高温・低湿度条件で高い伝導度を示すプロトン伝導体の開発に成功した[3]ので報告する。

実験 (3-sulphanylpropyl)trimethoxysilane (3-SPTMS)、(2-diethylphosphatoethyl)triethoxysilane (DPTES)、希塩酸を 3-SPTMS : DPTES : H₂O : HCl のモル比 0.8 : 0.3 : 3 : 0.002 で混合して 20 °C で 3 h 攪拌、80 °C で 1 日熟成後、真空乾燥して液体 **1** を得た。液体 **1** と 30 wt% 過酸化水素水を S : H₂O₂ のモル比 1 : 5 で混合して 20 °C で 2 日攪拌後、未反応の H₂O₂ を分解除去するために白金板を浸漬し、次いで乾燥させて粉末状の固体 **2** を得た。固体 **2**、塩化アルミニウム(III)六水和物、リン酸(PA)を Si : Al : PA のモル比 1 : z_{Al} : z_{PA} で水に溶解させて密閉容器中で 100 °C で 2 日加熱後、大気乾燥させた。得られた試料は ¹H・³¹P NMR 測定、X 線回折測定、Au 電極を用いた交流伝導度測定によって評価した。

結果と考察 NMR 測定より、液体 **1** と固体 **2** の構造はそれぞれ poly((EtO)₂POC₂H₄-co-HSC₃H₆-SQ)、poly((EtO)₂POC₂H₄-co-HO₃SC₃H₆-SQ)であることが確認された。XRD パターン(Fig. 1)は α -SiO₂ になるピーク Q₀を示し、**1**、**2** がシリカリッチコアを R 基が囲んだコア-シェル型オリゴマーからなることが示唆された。固体 **2**((z_{Al}, z_{PA}) = (0, 0))は硬く脆かったが、z_{Al} の増加に伴い靱性、z_{PA} の増加に伴い柔軟性が向上し、(z_{Al}, z_{PA}) = (0.2, 0.5)では均一透明で柔軟な試料が得られた(Fig. 2)。Fig. 3 に湿度制御せずに測定した試料の交流伝導度のアレニウスプロットを示す。(z_{Al}, z_{PA}) = (0.2, 0.5)で作製した試料の伝導度は 120 °C (~1 %RH)で~22 mS cm⁻¹であり、燃料電池の作動に必要な伝導度(10 mS cm⁻¹)より高く、既知の高温・低湿度用プロトン伝導体の中でも最高レベルの値が得られた。

[1] K. Xu, C. Chanthad, M. R. Gadinski, M. A. Hickner, Q. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **1**, 2573 (2009)

[2] K. Kajihara, R. Seto, K. Kanamura, Y. Onodera, S. Kohara, *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800475 (2019)

[3] H. Itakura, M. Ishijima, K. Kajihara, *Chem. Commun.*, **60**, 5683 (2024)

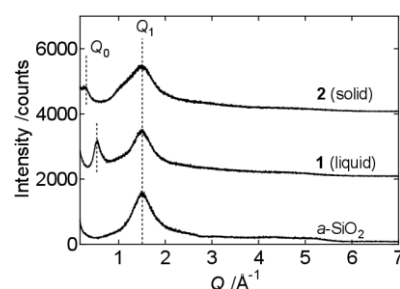


Fig. 1 XRD patterns of **1**, **2**, and α -SiO₂.

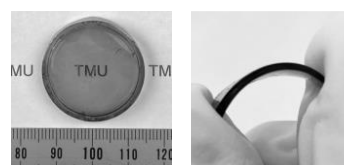


Fig. 2 Photographs of the sample prepared at (z_{Al}, z_{PA}) = (0.2, 0.5).

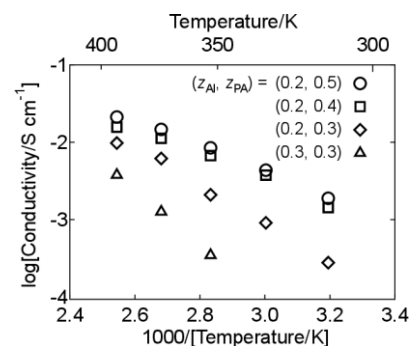


Fig. 3 Arrhenius plots of ac conductivities of samples prepared at selected (z_{Al}, z_{PA}) values.

パルスレーザー堆積法 (PLD) による アモルファスアルミナ薄膜の作製と評価

Preparation and evaluation of amorphous alumina freestanding thin films deposited by Pulse laser deposition (PLD)

東北大工¹, 北大工², 北大電子研³ ○(M2)小笠原颯平¹, メルバートジェーム², 木崎和郎¹, 片山司³, 松尾保孝³, 小野円佳¹

Tohoku Univ.¹, Hokkaido Univ. Dep. Engineering², Hokkaido Univ. RIES³, ○Sohei Ogasawara¹,

Melbert Jeem², Kazuro Kizaki¹, Tsukasa Katayama³, Yasutaka Matsuo³, Madoka Ono¹

E-mail: ogasawara.sohei.s8@dc.tohoku.ac.jp

【背景および本研究の目的】結晶性アルミナはその耐摩耗性、耐熱性、絶縁性などから、様々なデバイスの保護材として利用される。アルミナを薄く成膜するとアモルファスになり、高い延性をもつことが近年報告された

り。このようなアモルファスアルミナの転写

技術が確立すれば、しなやかで強い被覆材として応用できる。本研究では、酸化物の犠牲層を利用してアモルファスアルミナ (AlO_x) 薄膜の転写に成功し、原子構造と機械的特性を調べた。

【手法および結果、考察】成膜は PLD を用いた。まず、 SrTiO_3 (100) 基板の上に、水溶性の犠牲層として $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO) を約 25 nm の厚さで堆積させた。続いて、SAO の上に AlO_x 層を堆積した。 AlO_x 層として 1~400 nm の範囲で膜厚を変えた試料を用意した。試料を水に入れると SAO 層が溶解し、 AlO_x 膜が剥離した。剥離した膜を TEM グリッドへ転写した。 AlO_x の膜厚が 10 nm 以下では、剥離前に支持層として Au 蒸着を行わなければ、膜は細かく破れ、転写が出来なかった。

STEM(Scanning Transmission Electron Microscope)を用いて厚さ約 1nm 試料を観測すると、Au は偏在しており、Au が存在せず Al と O の原子が周期的でない構造を構成する箇所を確認できた。次に NMR(Nuclear Magnetic Resonance)を用いて Al サイトの配位数分布の解析を試みた。400 nm の膜では $\text{Al}^{[4]}$ と $\text{Al}^{[6]}$ が支配的であり、 $\text{Al}^{[5]}$ はほぼ観測できなかったことから、アモルファスの比率は低いことが示唆された。また、 $\text{Al}^{[4]}$ と $\text{Al}^{[6]}$ の比率から、大部分は γ -アルミナであると推測された。一方で、125 nm の膜では、 $\text{Al}^{[5]}$ のピークが明瞭に観測された。これらの結果から、 AlO_x 薄膜が薄いほどアモルファスの比率が高く、 AlO_x は SAO の近くではアモルファスになっていることが示唆された。そこで XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて Al、Sr、O、Ti の化学結合状態の深さ依存性を解析した。すると、Al の XPS ピークの線幅に、結晶とアモルファスの比率が影響する傾向がみられた。ナノインデンテーション試験を行ったところ、XPS から見積もった結晶とアモルファスの比率と弾性率に相関がみられた。

【参考文献】 1) Frankberg et al., Science 366, 864 (2019)

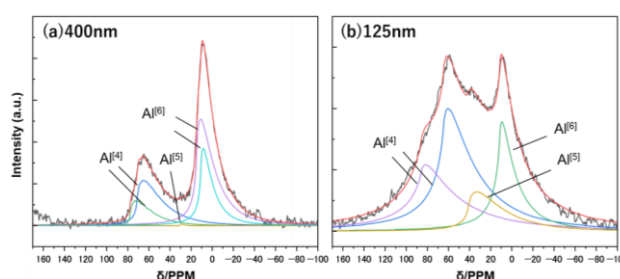


Fig.1. NMR spectra. (a)400 nm film (b)125 nm film

変形距離平面による局所構造分類に基づく 非晶質アルミナ間の ELNES スペクトル差異の解釈

Interpretation of ELNES spectral differences between amorphous alumina based on local structure classification using deformation distance plane

湯澤佑介, 浅野孝典, 河合宏樹, 中村健二, 饗場悠太, 萩島大輔, 田中洋毅

キオクシア株式会社 先端技術研究所

Y. Yuzawa, T. Asano, H. Kawai, K. Nakamura, Y. Aiba, D. Hagishima, and H. Tanaka

Frontier Technology Research and Development Institute, KIOXIA Corporation

E-mail: yusuke1.yuzawa@kioxia.com

ナノ電子デバイスで多用される非晶質アルミナ(AlO_x)膜の絶縁性や拡散障壁性を制御するには、原子構造の正確な理解が重要である。走査透過電子顕微鏡は局所的な原子構造を反映する吸収端微細構造(ELNES; Energy-Loss Near Edge Structure)スペクトルをサブ nm の空間分解能で測定でき、デバイス中の極薄膜を直接分析できる。一方、従来の非晶質の ELNES 解釈は既知の結晶スペクトルからの類推のみであり[1]、非晶質-非晶質間の原子構造の差異について ELNES から読み取れる情報は少なかった。本研究では結晶スペクトルからの類推に依らず、非晶質の局所構造との直接対応による ELNES 解釈を試みた。

第一原理分子動力学(AIMD)計算により非晶質アルミナ構造モデルを作成し、モデル中の 320 通りの Al 原子周りの局所構造に対し、網羅的に Al K 端 ELNES の理論計算を実施した。非晶質の多様な局所構造を分類するために、正四面体および正八面体配位からの Wasserstein 距離により算出される「変形距離」を導入し[2]、これらの直積から「変形距離平面」を作成した。その後、すべての局所構造を変形距離平面上にプロットし、Ward 法による階層的クラスタリングを行った。

分類結果を Fig.1(左)に示す。クラスタリングにより 5 個の集団(a-e)が得られ、これらは正四面体配位 AlO_4 に近い組(a, b)と、正八面体配位 AlO_6 に近い組(c, d, e)に大別された。d と e は正四面体配位からの変形距離(横軸)のみでは分類できないが、平面上にプロットする本手法によって初めて分類できた。各集団(a-e)の平均 ELNES を Fig.1(右)に示す。a, b では 1 つ、c, d, e では 2 つの主要なピークをそれぞれ有し、さらに b と e はプレピークを有する。このことから、互いに近接する(類似の)局所構造は ELNES スペクトルも類似しており、さらに AlO_4 群と AlO_6 群それぞれの中で大きな歪みを持つ構造(b, e)ではプレピークが観測されることが分かった。さらに、実測の ELNES を平均 ELNES でフィッティングすることで、従来は解釈できなかった非晶質-非晶質間で見られる ELNES のわずかな差異を局所構造の歪みの観点から説明できた。本研究は局所構造の分類に変形距離平面を導入することにより、非晶質の構造分析に新たな視点を与えるものである。

参考文献 [1] K. Liao *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 11, 9637 (2020). [2] S. Takemura *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. 22, 185 (2021). [3] 湯澤 他, 2024 春季応物, 23p-12M-13.

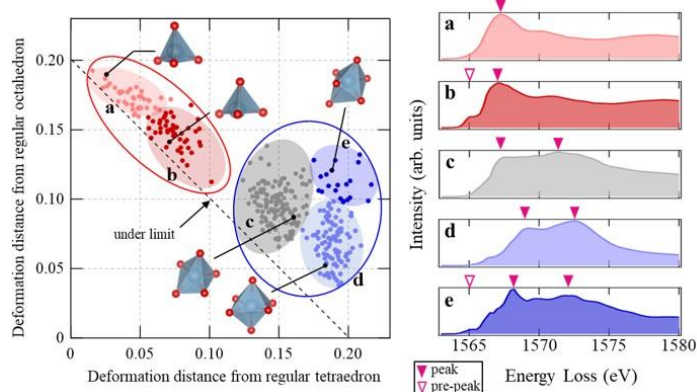


Fig. 1:

(Left) Local structures of amorphous alumina plotted on the deformation distance plane. Hierarchical clustering classified the structures into five groups with representative structures shown in the figure.

(Right) Average ELNES spectra of each group.

(Cited from [3], © 2024 The Japan Society of Applied Physics)

熱伝導率が異なるアモルファス材料の構造的要因の トポロジカルデータ解析による解明

Structural Insights into Thermal Conductivity of Amorphous Germanium Using Topological Data Analysis

○呉 彦儒¹, 赤木 和人², 後藤 真宏³, 徐 一斌¹

○Yen-Ju Wu¹, Kazuto Akagi², Masahiro Goto³, Yibin Xu¹

**1 Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1
Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan**

**2 Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai
980-8577, Japan**

**3 Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials
Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan**

E-mail: Wu.YenJu@nims.go.jp

Due to their thermal properties, amorphous materials are attracting increasing attention for industrial use. Compared to crystalline materials, amorphous materials exhibit distinct thermal and lattice vibration properties because of lack of periodicity. However, analyzing atomic networks in the transmission electron microscopy (TEM) images of amorphous materials is challenging.

In this study, we applied topological data analysis (TDA) to detect a hidden order in TEM images referring to the atomic arrangements obtained by molecular dynamics simulations of amorphous germanium (a-Ge) and characterized the structural factors influencing the thermal conductivity of a-Ge based on principal component analysis (PCA). Our findings indicate that larger atomic rings, formed at higher deposition temperatures, significantly enhance thermal conductivity by facilitating heat transfer.

By utilizing data science, this study quantitatively distinguishes and characterizes previously difficult-to-identify structural factors in amorphous materials. This method introduces a new approach for incorporating metastable phases into the development of thermal insulators and thermoelectric materials. Our results suggest that manipulating atomic networks through controlled deposition processes can optimize the thermal performance of amorphous materials, opening new avenues for material innovation.

Reference:

1. Yen-Ju Wu, Kazuto Akagi, Masahiro Goto, and Yibin Xu, International Journal of Heat and Mass Transfer 221 (2024).
2. <https://www.nims.go.jp/news/press/2024/01/202401190.html>
3. https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2024/20240119_001737.html

分子動力学シミュレーションによる 酸フッ化物ガラス構造の冷却速度依存性と核形成の検討

Molecular dynamics simulation of cooling rate dependence and nucleation of oxyfluoride glass structure

産総研¹, 阪大², 京大² °篠崎 健二^{1,2}, 清水 雅弘³

AIST¹, Osaka Univ.², Kyoto Univ.³, °Kenji Shinozaki^{1,2}, Masahiro Shimizu²

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

結晶化ガラスはガラスの核形成と成長の過程を経て製造される。結晶化ガラスの開発や製造過程における結晶化の抑制のためにはガラスの結晶化を制御する必要があるが、しかしその予測は困難である。結晶成長については拡散に基づく古典的理解からの逸脱も小さく、また、分子動力学 (MD) シミュレーションによる研究も報告されている。一方で、核形成の MD シミュレーションは大粒子長時間の計算が必要であり、核形成が速く臨界径も小さいイオン結晶や金属では報告があるが、ガラスでは核形成時間及び核の臨界径が大きいすぎるため実現していない。近年、Shinozaki らは $\text{BaF}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系において融液のプレス急冷過程 ($\sim 10^3$ K/s) でもナノ結晶化し、結晶粒径および粒度分布が半径 2 ± 0.5 nm となる結晶化ガラスを報告した¹。小さな結晶粒径と高速核形成は MD で核形成を再現するうえで有利である。また、このガラス系の MD ポテンシャルも報告しており、ガラスの核形成を検討するには好適である。本研究では、ガラスの核形成を検討するモデルケースとしてこの $\text{BaF}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを選択し、MD 法を用いて冷却過程でどのように構造秩序が発生するのかを検討した。

ガラス組成が $20\text{BaF}_2\text{-}40\text{ZnO-}40\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) となる比率で 108,800 粒子をランダムに配置した。LAMMPS パッケージを用い、既報のポテンシャル¹を計算コスト低減のため単純な Buckingham ポテンシャルに修正して MD シミュレーションを行った。まず、ガラス構造を作るために、結晶部の原子座標を固定した状態で 2500 K から 300 K まで様々な冷却速度, 1 bar で NPT アンサンブルにて冷却した。また、構造の比較のため機械学習 MD 法も用いた。ポテンシャルには M3GNET²および Matlantis³を用いた。これらでは 1,020 粒子をランダムに配置し、2000 K から 300 K まで様々な冷却速度, 1 bar で NPT アンサンブルにて冷却した。

得られた構造から Bond Orientational Order (BOO) Parameter⁴を計算した。得られた統計から作成したヒストグラムを Fig. 1 に示す。BOO Parameter q_6 に注目すると、冷却速度が低下するにつれて小さな q_6 の構造は少なくなり、大きな q_6 の原子が増加する傾向がみられた。 q_6 は立方晶 BaF_2 の Ba サイトの原子配列に一致する。ガラスは冷却過程でも結晶化するとき、結晶に近い微構造を形成して結晶核が形成すると考えられる。この時の配列の秩序性を反映しているとすると、エンブリオ形成時に、このような結晶性の秩序構造ができ始めるのが結晶化を促進することが示唆される。シミュレーション上は 0.01 K/ps 程度 ($=10^{10}$ K/s) が限界であり、実験的にはプレス急冷であっても $\sim 10^3$ K/s 程度であるからより多量に q_6 構造を有していると考えられる。このような構造秩序形成が核形成に影響していると考えられる。

参考文献 : [1] K. Shinozaki, et al., ACS Appl Nano Mater. 2022;5(3):4281-4292. [2] C. Chen, S.P. Ong, Nat Comput Sci 2, 718-728 (2022). [3] S. Takamoto, et al. Nat Commun 13, 2991 (2022). [4] S. Auer, D. Frenkel, J Chem Phys, 120, 3015 (2004).

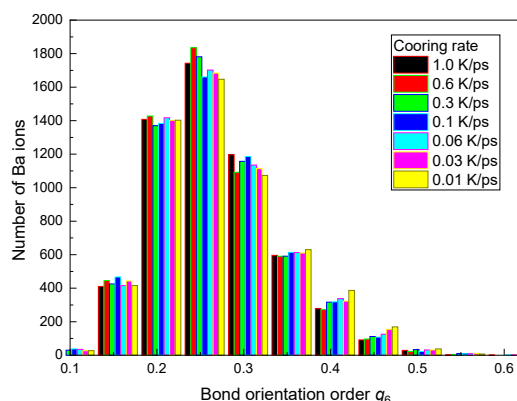


Fig. 1. Bond orientational order parameter in the glass structure obtained by classical MD. The total particle number is 108800.

ハイスループットマイクロ溶融システムによるガラス化範囲の調査： $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ 系への ZrO_2 および第 5 成分共添加の影響

Investigation of the glass forming region by high-throughput micro-melting system:

Effects of ZrO_2 and fifth component co-doping in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ system

東京工業大学, °大澤 徹平、岸 哲生、富田 夏奈、矢野 哲司

Tokyo Tech.¹, °Teppei Osawa¹, Tetsuo Kishi¹, Kana Tomita¹, Tetsuji Yano¹,

E-mail: osawa.t.ai@m.titech.ac.jp

[諸言] ガラスはほとんどの元素を構成成分に出来る材料であり、なおかつ溶融温度、冷却速度などのパラメータによっても異なる物性を持つため、実質的に無限の組み合わせが想定される。今後、ガラス材料の可能性を拡大していくために、無機ガラスのハイスループット合成・評価法が必要となる。我々は、ガラス材料の開発速度を飛躍的に加速するために、ガラス作製から評価までを微小サイズで一括して行うことで、短時間で多種類のガラスを作製するマイクロ溶融法の開発を進めている。

本研究では、シリケートガラスについて ZrO_2 の溶解度が高い組成を探索した。 ZrO_2 は酸化物ガラスの化学的耐久性や機械的特性を向上させる成分として知られているが、一方でその物性変化や ZrO_2 の溶解度の構造的起源は明らかになっていない。我々はこれまでに、0~20mol% ZrO_2 添加 $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$)系の組成傾斜基板を作製し、ラマン分光および X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 測定を行うことで、 ZrO_2 の構造と溶解度の関係を明らかにした。本研究では ZrO_2 に加えて第 5 成分となる酸化物を共添加し、より広範な組成について ZrO_2 含有シリケートを作製し、ガラス化範囲と構造の関係を調査した。

[実験] 通常の溶融急冷法により、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系や $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 系(NSS)などの母ガラスを作製した。これらを、スタンプミル、ボールミルにより順次粉碎し、得られたガラス粉体を 99.5%EtOH を溶媒として、ガラススラリーとした。同様に、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 などの酸化物スラリーを作製した。 ZrO_2 と酸化物をガラススラリーに比率を変えて混合しながら、5%Au-Pt マイクロウェルに塗布し乾燥した後、1450°C で 2 時間熱処理し、室温で放冷することで直径約 2mm の組成傾斜試料群を有する基板を作製した。この際、 ZrO_2 は外割濃度 0~27mol%、第 5 成分酸化物 0~45 mol% となるように添加した。基板に形成された各試料のラマン分光および XAFS 測定を行った。ラマン分光測定では、励起光源として波長 532nm のレーザーを用いた。XAFS 測定では、SPRING-8 の BL14B2 ビームラインを用いて、Zr-K 端を透過法で測定した。

[結果] Fig.1 は、実際に作製した NSS に ZrO_2 と ZnO または TiO_2 を共添加した組成傾斜基板である。各基板の左下の試料が無添加試料であり、縦方向に第 5 成分酸化物添加量、横方向に ZrO_2 添加量を増やしている。青線の範囲が透明な試料、赤線の範囲が白濁試料である。両者を比べると、 ZnO では、その添加量に関わらず、ほぼ ZrO_2 濃度によって、試料が白濁するかどうかが決まる。一方 TiO_2 では、 TiO_2 単独添加では白濁するが、共添加では透明となる試料が存在する。 TiO_2 は ZrO_2 と共存することでガラス化範囲が広がると考えられる。講演では、様々な添加成分について同様に基板を作製し、ラマン分光測定、XAFS 測定の結果を踏まえ、ガラス化範囲と構造の関係について述べる。

謝辞 本研究は、ガラス産業連合会/ニューガラスフォーラムガラス研究振興プログラムおよび旭硝子財団の助成を受けたものである。

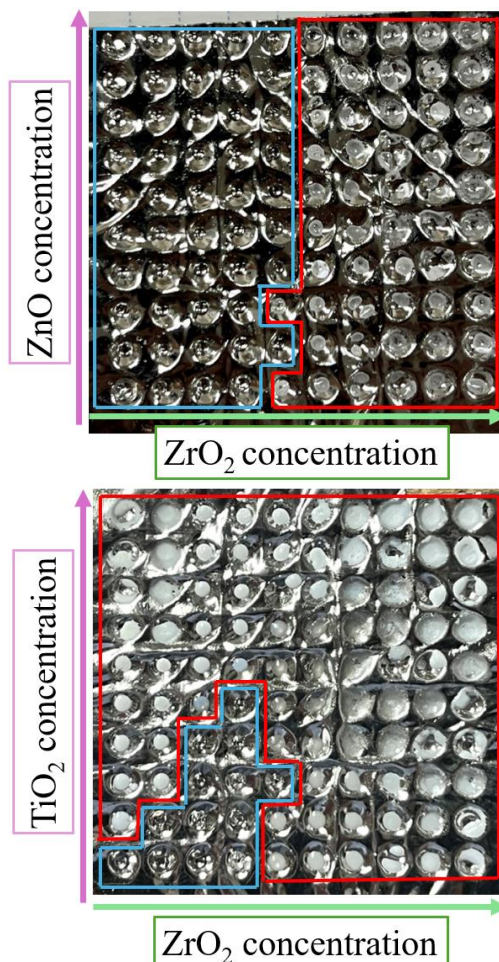


Fig.1 Photograph of the composition-graded substrate of Zr-Zn-NSS(upper), Zr-Ti-NSS (bottom). Transparent (blue) and opaque samples (red).

レーザー照射による銅ビスマステイ酸塩ガラスの構造変化

Structural changes in copper-bismuth silicate glass induced by laser irradiation

長岡技大¹, 産総研², 阪大院工³ °(M1)黒岩 愛帆¹, 本間 剛¹, 篠崎 健二^{2,3}

Nagaoka Univ. Tech.¹, AIST², Osaka Univ., °Manaho Kuroiwa¹, Tsuyoshi Honma¹, Kenji Shinozaki^{2,3}

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

【緒言】全固体電池において、電極—活物質間の界面形成と、負極活物質の充放電による体積変化の問題解決は社会実装に必要不可欠である。リン酸鉄ナトリウムではガラスの軟化流動と結晶化で固体電解質と接合できることを報告している。[1] さらにレーザー局所加熱によって熱処理よりも短時間で簡便に電極と固体電解質が接合できることも報告されている。[2]我々は同手法で負極活物質も接合可能と考えており、ガラス形成とビスマスを高濃度に含有するCuO-Bi₂O₃-SiO₂三成分ガラスを還元熱処理し、ガラス中に金属粒子が分散した結晶化ガラスを作成し、負極活物質としての特性を明らかにした[3]。銅イオンは可視域から赤外域に強い光吸収をもつ。本研究では銅ビスマステイ酸塩ガラスにレーザー照射を行い、熱源となる銅イオンの濃度と価数状態、および照射部の微構造との関係を明らかにした。

【実験操作】熔融急冷法により xCuO-(85-x)Bi₂O₃-15SiO₂を作成した。得られた試料を粉砕し 500°Cで3時間還元熱処理を行うことで結晶化ガラスを得た。粉砕したガラスおよび結晶化ガラスの吸収スペクトル、X線吸収微細構造解析(XAFS)により銅イオンの価数を評価した。ハンドプレスで圧粉体を作成し、表面にビームサイズ 50μmとし、波長 1064 nmのレーザーをガルバノスキャナにより集光し、走査しながら照射した。X線回折法(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察を行い、CuOの添加量とレーザー出力および走査速度の変化による構造変化との相関を調べた。

【結果と考察】レーザーの出力を 3W、走査速度を 500mm/sに設定し、照射したガラス圧粉体をレーザー照射方向と垂直に割った際の断面 SEM像を Fig.1に示す。3W 500 mm/sでは熔融凝固層は厚さ 37 μmであった。出力を 12 Wまで増大させると熔融凝固層は厚さ 141 μmまで増大した。また、CuOの添加量増加、操作速度の低下によっても熔融凝固層の厚さは増大した。ガラスは約 700 nmを極大とするCu²⁺由来の光吸収を有し、酸化銅の増加に伴い吸光度が増大した。一方、結晶化ガラスではCu²⁺由来の光吸収は低下した。これは熱処理後の金属析出により反射率が増大する一方で、Cu²⁺は還元によって濃度が低下したためと考察する。

[1] H. Yamauchi et al., J. Am. Ceram. Soc.,102, 6658 (2019) [2] M. Hiratsuka et al., Int. J. Ceram. Eng. Sci., September, 1–10, 2020.[3]M. Kuroiwa et al., J. Solid State Chem., (in press).

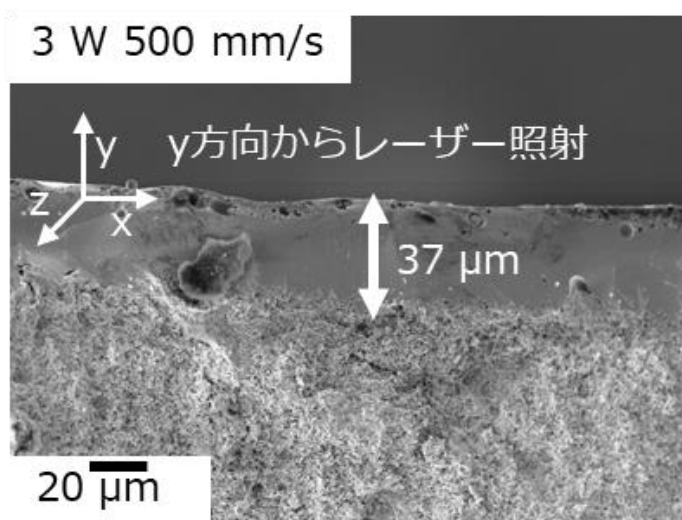


Fig.1 Cross-section SEM images 20CuO-65Bi₂O₃-15SiO₂ after laser irradiation (3 W 500 mm/s)

スズ鉄ケイ酸負極をレーザー造形した 全固体ナトリウムイオン電池の電気化学的特性評価

Electrochemical characterization of all-solid-state sodium ion batteries with laser-printed tin-iron-silicate anode

長岡技大¹ ○(D)佐藤 史隆¹, 本間 剛¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, ○Fumitaka Sato¹, Tsuyoshi Honma¹

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

酸化物全固体ナトリウムイオン電池は、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、資源供給の安定性と安全性を兼備しており、社会実装が進みつつある次世代二次電池である。酸化物全固体ナトリウム電池の特性向上には、電極－固体電解質間の抵抗の低減が求められ、イオン伝導性に優れた界面を形成する必要がある。我々はこれまでに、スズ鉄ケイ酸ナトリウムガラス負極とレーザー積層造形プロセスを活用し、負極－固体電解質間の接合界面抵抗の低減を達成した本研究ではガラス負極と固体電解質接合体からなる全固体電池の電気化学的特性を評価した。

55SnO-15Na₂O-6.75Fe₂O₃-23.25SiO₂ ガラス^[1]と固体電解質として Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ を 30 wt% 添加した試料に、ポリイミドバインダーと N-メチル-2-ピロリドンを加えて混合することで負極合材スラリーを作製した。スクリーン印刷法を用いて得られた負極合材スラリーを Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ と焼結助剤として 60Na₂O-10Nb₂O₅-30P₂O₅ ガラスを含む固体電解質基板上に塗布した。塗布した試料に対して波長 1064 nm のレーザー光を、出力 3 W、走査速度 100 mm/s で照射し負極合材層を造形した。

固体電解質上に負極層を塗布した試料に対してレーザー照射をしている際のレーザー照射部の温度変化を高速度カメラおよび二色式熱画像計測システムにより評価すると、照射部の温度は約 1700°C まで上昇していることが示された(Fig.1)。固体電解質の添加に関わらず温度上昇が確認でき、負極合材中のガラス成分の熔融凝固により、固体電解質基板との緻密な界面を形成したと考察する。断面 SEM 像を観察すると、約 10 μm の厚さで負極合材層が緻密化することが示された。ナトリウム金属を正極にし、ハーフセルの交流インピーダンス測定を実施したところ、室温において 10⁻⁵ Scm⁻¹ オーダーの伝導度が得られた。NASICON 基板の伝導度は 10⁻³ Scm⁻¹ オーダーであり、この伝導度の差は負極層の抵抗に由来すると考えられる。

[1] F. Sato, et al., J. Alloys Compd., 947, 169576, (2023)

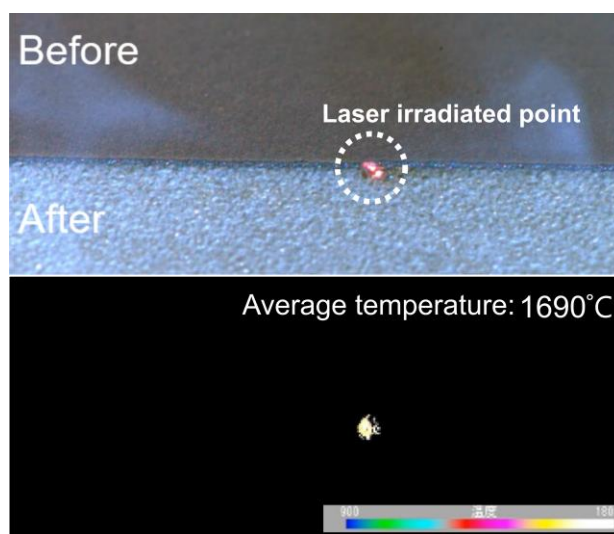


Fig.1 Snapshot of laser irradiation process on glass anode and temperature distribution of laser spot observed by high-speed camera system.

バリウムランタンケイ酸塩ガラスの光弾性定数と弾性定数の相関

Correlation of photoelastic and elastic constants of barium lanthanum silicate glasses

愛媛大院理工¹, [○]三好 隆太¹, 斎藤 全¹

Ehime Univ.¹, [○]Ryuta Miyoshi¹, Akira Saitoh¹

E-mail: asaito@ehime-u.ac.jp

高電子分極性 ns^2 型カチオン(Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+})を高濃度に含有する酸化物ガラスは、高屈折率性と低光弾性という光学的特徴を有する [1]。しかしながら、 PbO は毒性による規制が知られ、 SnO と Bi_2O_3 は、高温熔融中の不均化反応に付随するガラスの失透あるいは着色が生じる [2, 3]。 Ba^{2+} や La^{3+} も ns^2 型カチオンと同様に高電子分極率かつ大きなイオン半径を有し [4]、低光弾性定数に寄与する一方で、酸化物は毒性による制限、不均化反応を考慮せず使用することもできる。中でも BaO 、 La_2O_3 を含む良耐水性のケイ酸塩ガラスにおいては、十分な光学的、機械的性質を持つ低光弾性光学素子への応用が期待できる。ここに挙げる機械的性質の一つである弾性定数は、イオン充填率と解離エネルギーの積 [5]であらわされる以外に、光学的性質である光弾性定数と屈折率との関係を、応力が印加されたときに構成するイオンの電子雲の変形(Atomic 効果)とイオンの変位(Lattice 効果)から説明できる [6, 7]。本発表では、この Atomic 効果、Lattice 効果から ns^2 型カチオンフリーの低光弾性バリウムランタンケイ酸塩ガラスの光弾性定数と弾性定数の関係を考察し、 ns^2 型カチオン含有酸化物ガラスに代わる偏光保持型の光学材料としての可能性を議論する。

試料組成は $xBaO-yLa_2O_3-(100-x-y)SiO_2$ ($x = 30-48$, $y = 0-10$ mol%)で、出発原料として $BaCO_3$ 、 La_2O_3 、 SiO_2 を用いた。電気炉内で $1500-1650^\circ C$ で 3-5 時間熔融し、急冷凝固してガラス試料を得た。

Figure 1 に、光弾性定数、剛性率、屈折率から算出したバリウムランタンケイ酸塩ガラスと SiO_2 の Atomic 効果と Lattice 効果の相関を示す。理論的には対角線上にプロットされる組成は非常に小さい光弾性定数を有する。 BaO と La_2O_3 の含有量が増加しても Atomic 効果は大きく変わらず、Lattice 効果のみ増加する。対角線に近い組成 $x = 48, y = 5$ において、 SiO_2 と同程度のヤング率を有し、光弾性定数は $|+1.0 \times 10^{-12} Pa^{-1}|$ より小さい。

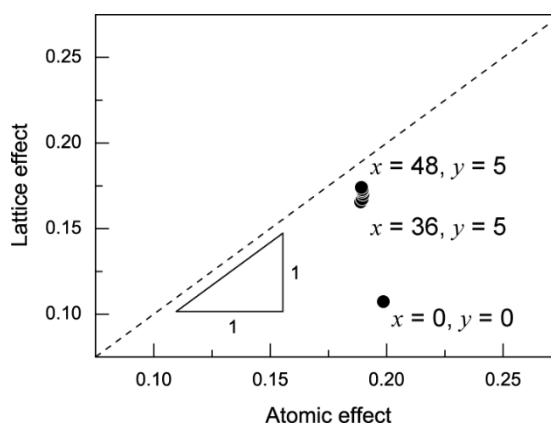


Fig. 1 Relationship between atomic and lattice effects in $xBaO-yLa_2O_3-(100-x-y)SiO_2$ glasses.

[参考文献] [1] Saitoh *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **521**, 1195261 (2019). [2] Suzuki *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **527**, 119706 (2020). [3] Hayashi *et al.*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **33**, 2242 (2022). [4] Shannon and Fischer, Phys. Rev. B **73**, 235111 (2006). [5] Makishima and Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids **12**, 35 (1973). [6] Mueller, J. Appl. Phys. **6**, 179 (1935). [7] Matusita *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **68**, 389 (1985)

16 Amorphous and Microcrystalline Materials | Oral presentation : 16.1 Fundamental properties, evaluation, process and devices in disordered materials

[16p-C32-1~12] 16.1 Fundamental properties, evaluation, process and devices in disordered materials

[16p-C32-1]

The Surface Color Control of Zr Based Bulk Metal Glass by Low-Pressure Oxidation

O(M1)Taishi Hirai¹, Takumi Sagi¹, Yoshiharu Enta¹, Nozomu Togashi² (1.Hirosaki Univ., 2.Orbray)

[16p-C32-2]

Theoretical Study on Local Structures and Network Connectivity in Fe-Si-B Amorphous Alloys

OYouhei Ikebuchi¹, Hirayama Naomi¹, Shimon Masato² (1.Shimane Univ., NEXTA, 2.NIMS)

[16p-C32-3]

Crystallization of amorphous silicon films by Flash Lamp Annealing on polycrystalline Si formed by AIC

O(M2)Baitong Li¹, Huynh Thi Cam Tu¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[16p-C32-4]

Generation of fine nanoparticles by pulsed plasma method

Osatoshi morinaga¹, Shinichi Yoda¹, Souta Osumi², Makoto Tokuda² (1.KYOSEKI CO.,LTD, 2.Kumamoto University)

[16p-C32-5]

Fabrication of orthorhombic AgTe by room temperature sputtering deposition

O(B)Yuta Tsuchihashi¹, Jun Yamasawa¹, Keito Tsukamoto¹, Toshihiro Nakaoka¹ (1.Sophia Univ.)

[16p-C32-6]

Resistance switching in AgTe-based thin films and enhanced nonvolatility by RF wave application

O(B)Jun Yamasawa¹, Yuta Tsuchihashi¹, Keito Tsukamoto¹, Toshihiro Nakaoka¹ (1.Sophia Univ.)

[16p-C32-7]

Phenomena of photoinduced bending of As₂S₃ bulk glass and fiber

OAkira Saitoh¹ (1.Ehime Univ.)

[16p-C32-8]

Phase Change Memory Applications of Low-Melting 2D Van der Waals Transition-Metal Chalcogenide NbTe₄

OYi Shuang¹, Qian Chen^{1,5}, Mihyeon Kim², Yinli Wang², Yuta Saito^{2,3}, Shogo Hatayama³, Paul Fons⁴, Daisuke Ando², Momoji Kubo⁵, Yuji Sutou^{1,2} (1.Tohoku Univ. (AIMR), 2.Tohoku Univ. (Eng), 3.AIST, 4.Keio Univ., 5.Tohoku Univ. (IMR))

[16p-C32-9]

Optical and electrical properties of Sb-Se thin films

OWataru Sawata¹, Gotoh Tamihiko¹ (1.Gunma Univ.)

[16p-C32-10]

Step-height measurement using interferometric microscope on phase change patterns in amorphous Ge-Sb-Te film

○Kentaro Sugawara¹, Tamihito Gotoh² (1.NMIJ/AIST, 2.Gunma Univ.)

[16p-C32-11]

Phase change behavior of Mo-N semiconductor thin film

○Yusuke Hatooka¹, Yi Shuang², Daisuke Ando¹, Yuji Sutou^{1,2} (1.Tohoku Univ. (Eng.), 2.Tohoku Univ. (AIMR))

[16p-C32-12]

Thermal stability of TM-Ge-Te amorphous chalcogenide for selector application

○Keisuke Hamano^{1,2}, Eisuke Takeuchi¹, Shogo Hatayama², Yuta Saito³, Paul Fons¹ (1.Keio Univ., 2.AIST, 3.Tohoku Univ.)

Zr 基金属ガラスの低圧酸化による表面色制御

The Surface Color Control of Zr Based Bulk Metal Glass by Low-Pressure Oxidation

弘前大院理工¹, Orbray² ◯平井太樹¹, 鷲 拓未¹, 遠田義晴¹, 富樫 望²

Hirosaki Univ.¹, Orbray²,

◯Taishi Hirai¹, Takumi Sagi¹, Yoshiharu Enta¹, Nozomu Togashi²

E-mail: h24ms115@hirosaki-u.ac.jp

はじめに Zr 基金属ガラス(BMG)はアモルファス構造をもつ合金のひとつで、熱処理を行うことによって ZrO_2 酸化皮膜を形成し、表面色変化や、表面付近の元素組成分布の多層化が生ずる。また、表面色は熱処理時の条件によって黄から青色へと変化する[1]。本研究は、今まで作製できていなかった Zr 基 BMG のコバルトブルー色を発現させるため、酸素ガスの拡散を抑制するように熱処理条件を最適化し、作製した試料の元素組成分析と反射率測定を行い、酸化過程と表面色変化過程について明らかにした。また、Zr 金属単体試料の熱処理による変化とも比較・考察した。

実験方法 BMG 試料は、Zr55 ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$)で、 350°C で 125～960 分、30 Pa の酸素雰囲気中で熱処理した。比較のため Zr 金属単体試料も $360\sim 540^\circ\text{C}$ で 30 分、 2.7×10^4 Pa の酸素雰囲気中で熱処理した。可視分光装置により鏡面反射条件で試料表面反射率、オージェ電子分光で深さ元素分布を測定し、得られた元素分布に基づき多層薄膜モデルで反射率を計算し、比較分析した。

実験結果 図 1 上図は、各 Zr55 試料の写真で、左から 125 分、240 分、480 分、960 分酸化した結果である。480 分で所望のコバルトブルー色試料を作製することができた。下図は各試料の表面反射率の測定結果と、オージェ電子分光測定から得られた膜厚に基づき多層膜モデルにより計算した結果である。すべての条件において両者の合致が見られ、表面色の変化は元素組成分布の多層化による干渉効果であることがわかった。また酸化条件の最適化により、多様な表面色が実現できると期待される。当日は Zr 金属の測定データとの比較も行い、議論する予定である。

[1] 遠田、鷲、平井、富樫、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、2024 年 3 月

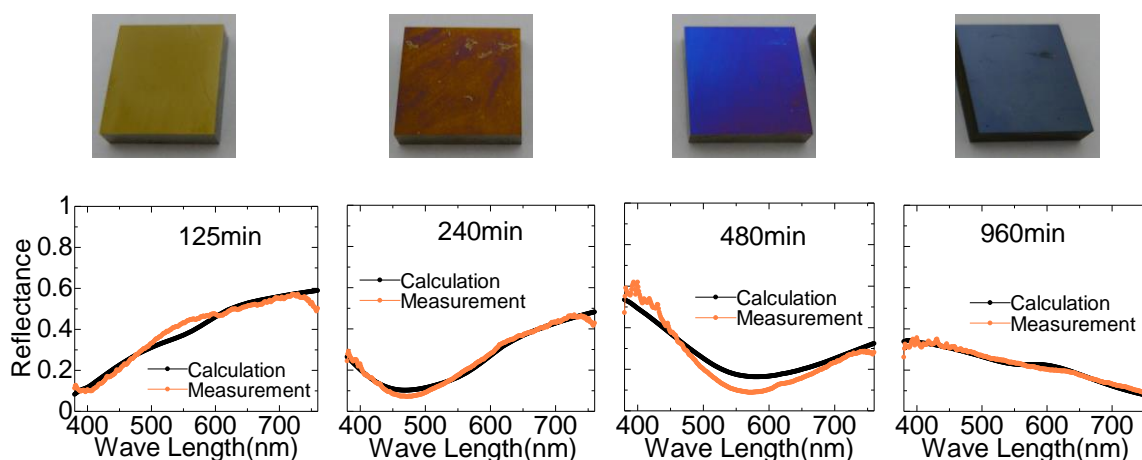


Fig. 1 Photos of Zr55 samples (upper) and reflectance results by experimental measurements and calculations based on a multiple-layer model (lower).

Fe-Si-B 系アモルファス合金における 局所構造及びネットワーク接続の理論研究

Theoretical Study on Local Structures and Network Connectivity in Fe-Si-B Amorphous Alloys

○島根大学 NEXTA¹, 物材機構² ○(M2)池淵 遼平¹, 下野 昌人², 平山 尚美^{1*}

○Shimane Univ.NEXTA¹, NIMS², ○Ryohei Ikebuchi¹, Masato Shimono², Naomi Hirayama¹

*E-mail: n.hirayama@riko.shimane-u.ac.jp

Fe-Si-B 系アモルファス合金は優れた軟磁気特性を持ち、次世代のモーターコア材料として期待される。一方で、非晶質合金の微細構造には未解明な部分も多く、この材料の物性を理解するには原子レベルの構造特性の解明が求められる。そこで、我々は機械学習ポテンシャルの一種である Gaussian Approximation Potential (GAP)^[1]を用いた分子動力学計算を行い、Fe-Si-B 系の短距離秩序 (Short Range Order: SRO) およびそのネットワーク構造を解析した。

計算では、初期構造として BCC Fe 結晶に Si/B 原子をランダムに置換した系 (2048 原子) を用い、2500 K で熔融した後、冷却速度 1.0×10^{12} K/s で 300 K まで急冷してアモルファス構造を作成した。ここで、組成による比較のため、 $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{15}\text{B}_4$ と $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{15}\text{B}_4$ の二つの系を用意した。

これらの動径分布関数 (RDF) と Voronoi 多面体を解析した結果、実験と第一原理 MD 計算の結果^[2]を再現し、高い計算精度を示した。図 1 に示すように、B 原子周りの Voronoi 多面体解析からは、アモルファス合金の SRO として知られる trigonal prism 構造^[3]や antiprism 構造 (それぞれ、Voronoi 指数(0,2,8,0)と(0,3,6,0)に対応する) が得られた。これらは、Fe-B 結晶の構造と共通の SRO である。一方、Si 原子まわりのクラスタは、Icosahedral 型(0,0,12,0)やその関連構造が多い。本講演では、2500 K から 300 K までの急冷過程におけるクラスタ構造の変化や、クラスタ同士の結合様式についても報告する。

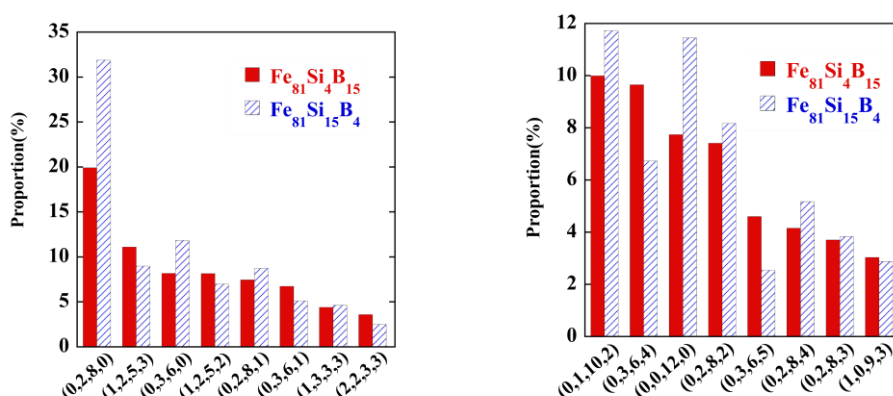


Figure 1 : Dominant Voronoi indices of (left) B-centered and (right) Si-centered clusters

[1] Albert P. Bartók et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 136403 (2010).

[2] Yuhang J. and Shangke J. et al., Materials **15**, 3149 (2022).

[3] P.H. Gaskell, J. Non-Cryst. Sol. **75**, 329 (1985).

AIC で形成した多結晶 poly-Si 膜層上での アモルファスシリコン膜のフラッシュランプアニールによる結晶化 Crystallization of amorphous silicon films by Flash Lamp Annealing on polycrystalline Si formed by AIC

北陸先端大 °(M2)Li Baitong, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介

JAIST °Li Baitong, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2310195@jaist.ac.jp

はじめに：結晶 Si 太陽電池は高い変換効率を有するが、製造時に要するエネルギーの低減が望まれている。これまで我々は、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)で堆積した前駆体非晶質 Si (a-Si)膜にミリ秒台の瞬間熱処理であるフラッシュランプアニール(FLA)を行うことで多結晶化し、薄膜多結晶 Si (poly-Si)を得る研究を行っているが、大粒径化に課題がある[1,2]。FLA 時に、あらかじめ用意した大粒径種結晶層へのエピタキシャル成長が起これば、poly-Si の結晶粒径増大が期待される。そこで今回、Al 誘起結晶化(AIC)法で a-Si 膜の結晶化することで形成した poly-Si 層上での、a-Si の FLA による結晶化について検討したので報告する。

実験方法:基板には、約 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の Corning EAGLE XG ガラス基板を用いた。純水、Semico Clean 56、純水、エタノール、純水で各 10 分間の超音波洗浄を行った後、Cat-CVD で、設定基板温度 240°C で膜厚 150 nm の a-Si 膜を堆積し、その上に、厚さ 200 nm の Al 膜を蒸着し、窒素雰囲気中 300°C 、10 h のアニールを行うことで AIC poly-Si 層を形成した。その上に、膜厚 $1.2, 2.4, 4.5 \mu\text{m}$ の a-Si を Cat-CVD で堆積し、各試料にプレヒート温度 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 、パルス強度 $\sim 21 \text{ J/cm}^2$ 、パルス時間 7 ms で FLA を行った。FLA 後の試料は、ラマン分光法、XRD、光学顕微鏡で評価を行った。結果:Fig. 1 に、種結晶層に堆積した $2.4 \mu\text{m}$ 厚の a-Si に対する FLA を前後の光学顕微鏡像を示す。FLA 後の試料において、複数の点からの放射状のパターンが見られ、この試料が結晶化していることが示唆される。Fig. 2 に、種結晶層上に $2.4 \mu\text{m}$ 厚の a-Si を堆積した試料に対し、異なるプレヒート温度で FLA を行った試料のラマンスペクトルを示す。 $300\sim 500^\circ\text{C}$ のプレヒートの条件で FLA を行った試料において、結晶 Si 相に由来する 520 cm^{-1} 付近のピークが確認され、Si 膜が結晶化していることが分かる。また、FLA による Si 膜の顕著な剥離が無いことも確認した。これらの結果は、FLA での a-Si の結晶化における、AIC poly-Si 層の種結晶層としての利用可能性を示唆する。

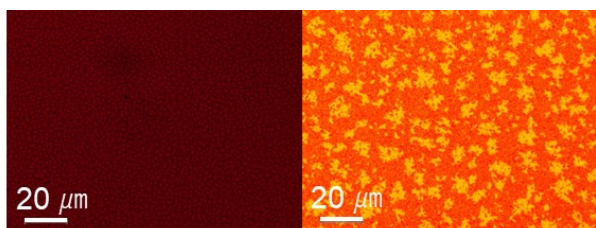


Fig. 1 Optical microscope images of Si films on AIC poly-Si seed layers before and after FLA.

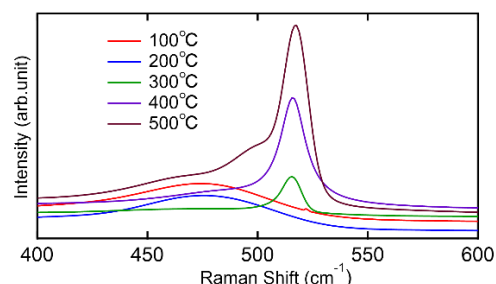


Fig. 2 Raman spectra of Si films on AIC seed layers after FLA.

参考文献：[1] K. Ohdaira et al., J. Appl. Phys. 106, 044907 (2009). [2] K. Ohdaira et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49, 04DP04 (2010). [3] S. Gupta et al., Thin Solid Films 516, 850 (2008).

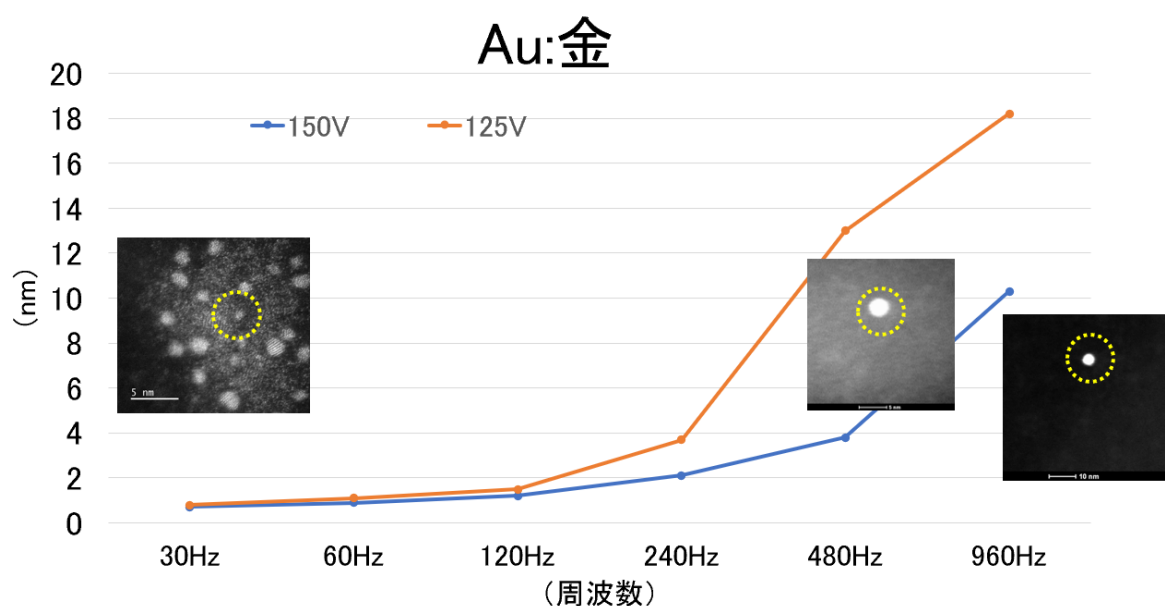
パルスプラズマ法による微細ナノ粒子の生成について

Generation of fine nanoparticles by pulsed plasma method

京石ナノ研¹、熊大工²、[○]森永 智¹、(M2) 大隅 壮太²、徳田 誠²、依田 眞一¹KYOSEKI SANGYO CO.,LTD¹、[○]Satoshi Morinaga¹、Kumamoto University²、Souta Osumi²、
Makoto Tokuda²、Shinichi Yoda²

E-mail: s_morinaga@kyosekisangyo.co.jp

近年 10nm 以下の微細ナノ粒子を用いた量子ドットなどで実用化によりナノ粒子への需要が高まっている。ナノ粒子の生成は、ビルドダウン及びビルドアップ方式があるが微細ナノの生成では、後者が有利である。本稿では、これまでの研究で、矩形波によるプラズマ放電により非常に分布幅の均一なナノ粒子の生成を可能とし、ナノ粒子生成時の投入エネルギーを大きくすることで比表面積が大きくなることを明らかにした、今回の寄稿では、粒子径と周波数との関係性について詳細に調べ、投入エネルギーの視点から解析した結果を報告する。



参考文献

Weijian Ma et al : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220320939?via%3Dihub>

室温スパッタ成膜による直方晶 AgTe の形成

Fabrication of orthorhombic AgTe by room temperature sputtering deposition

上智理工

◦(B)土橋 裕太, (B)山澤 隼, 塚本 慶人, 中岡 俊裕

Sophia Univ.

◦Yuta Tsuchihashi, Jun Yamasawa, Keito Tsukamoto, Toshihiro Nakaoka

E-mail: y-tsuchihashi-4c3@eagle.sophia.ac.jp

はじめに 革新的な物性が予想されているが人工的に作製できていない準安定相は数多くある。直方晶 AgTe は準安定相と考えられており、2021 年まで人工的な生成の報告はなかった。我々は 2021 年に Ag の微粒子からの異常拡散に基づく直方晶 AgTe の作製を報告した[1]。同年に Kwon らが電気化学的析出法により直方晶 AgTe を作製し、水素生成触媒としての有望性を報告した[2]。今回は室温スパッタリング成膜における直方晶 AgTe の生成[3]を報告する。電気化学的析出法と比べ高純度な作製が期待できる。

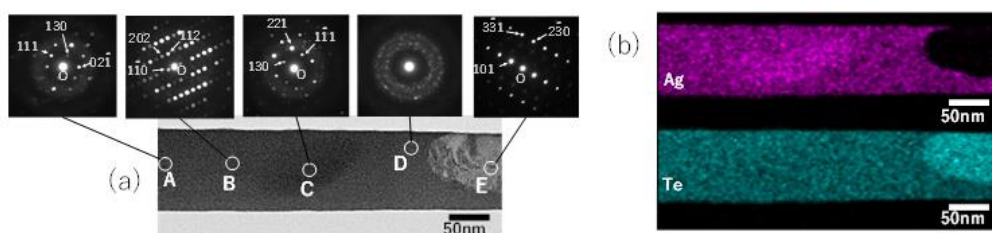


Fig. 1 (a)TEM image, electron diffraction patterns on points A to E, and (b)composition obtained by EDX mapping of a 100 nm thick film, sputter deposited from an AgTe target

結果と考察 Ag:Te=1:1 のターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリングにより、SiO₂/Si 基板上に室温スパッタリングにより厚み 100 nm の薄膜を成膜した。TEM, EDX, X線回折の結果を Fig.1 に示す。点 A, C の回折パターンは直方晶 AgTe, 点 B では六方晶 Ag_{5-δ}Te₃, 点 E では三方晶 Te として指数付けできる。点 D はハローパターンを示し、組成は Ag:Te = 51.8:48.2 であった。Ag_xTe_{1-x} の相図において、 $x < 0.62$ の安定相は Ag_{5-δ}Te₃ + Te なので、Ag_{5-δ}Te₃ と Te が現れるのは相図と矛盾ない。以上より、本スパッタ成膜では、直方晶 AgTe 微結晶、アモルファス Ag_xTe_{1-x}, 六方晶 Ag_{5-δ}Te₃, 三方晶 Te を含む複雑な膜が形成されることが分かった。講演では熱アニールによる Te の除去、Ag₂Te 及び AgTe₂ をターゲットとした結果についても紹介する予定である。

参考文献

- [1] 豊田等, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会[12p-N104-3] (2021)
- [2] H.Kwon et al. ACS nano 15, 6540 (2021)
- [3] H. Toyoda, et al. Appl. Phys. A 130, 304 (2024)

AgTe 系薄膜における抵抗スイッチングと RF 波印加による不揮発性向上

Resistance switching in AgTe-based thin films and enhanced nonvolatility by RF wave application

上智理工

(B)山澤 隼, (B)土橋 裕太, 塚本 慶人, 中岡 俊裕

Sophia Univ.

Jun Yamasawa, Yuta Tuchihasi, Keito Tsukamoto, Toshihiro Nakaoka

E-mail: j-yamasawa@eagle.sophia.ac.jp

はじめに 近年、単斜晶 Ag_2Te を中心とする Ag-Te 系材料が、比較的大きな磁気抵抗、高い電気伝導性、熱電変換特性というユニークな物性を持つため注目を集めている。我々は $\text{Ag}:\text{Te} = 1:1$ のターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタリングにより成膜した薄膜において抵抗スイッチング現象および RF 波印加による不揮発性の向上を観測したので、これを報告する。

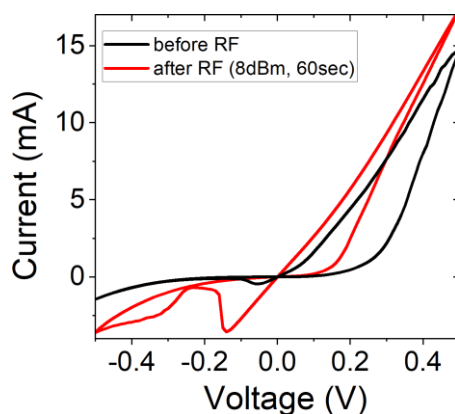


Fig. 1 Current-voltage characteristics before and after application of RF wave at 8 dBm for 60seconds.

結果と考察 本薄膜は、直方晶 AgTe 微結晶、アモルファス $\text{Ag}_x\text{Te}_{1-x}$ 、六方晶 $\text{Ag}_{5.8}\text{Te}_3$ 、三方晶 Te を含む[1]。Fig. 1 に ± 0.5 V の三角波形を印加した時の電流-電圧特性を示す。SET 電圧 $V_{\text{SET}} = 0.25$ V において高抵抗状態 ($R_{\text{HRS}} = 292.4 \Omega$)から低抵抗状態 ($R_{\text{LRS}} = 16.7 \Omega$)へスイッチし、RESET 電圧 $V_{\text{RESET}} = -0.06$ V において高抵抗状態へスイッチするバイポーラ型の抵抗スイッチ現象が観測された。本素子に 20MHz、8dBm で 60 秒間 RF 波を印加すると、印加後 RESET 電圧が $V_{\text{RESET}} = -0.14$ V となり、不揮発性の向上が観測された。先行研究である Ag-GeTe の素子[2]と比べ、RF 波印加による V_{RESET} の変化方向は逆であり、RF 波オフ後に RF 波誘起による変化を保つ不可逆性が増していた。講演では、他の $\text{Ag}_x\text{Te}_{1-x}$ 組成における RF 波の影響についても紹介する予定である。

[1] H. Toyoda, Y. Yin, K. Tsukamoto, T. Nakaoka, Appl. Phys. A 130, 304 (2024).

[2] Y. Yin, C. Uchida, K. Tsukamoto, H. Hayashi, T. Nakaoka, Electron. Lett. 58, 804 (2022).

As₂S₃ ガラス・ファイバーの光誘起ベンディング現象 Phenomena of photoinduced bending of As₂S₃ bulk glass and fiber

愛媛大院理工¹, °斎藤 全¹

Ehime Univ.¹, °Akira Saitoh¹

E-mail: asaito@ehime-u.ac.jp

カルコゲナイドガラスは、狭義には酸素以外の 16 族元素 (S, Se, Te) を組成に含んだガラスの総称である [1]。その中でも、代表的な As₂S₃ ガラスの光学バンドギャップは~2.4 eV であり、可視光照射による様々な光誘起現象が報告されている [1]。一例として、As₂S₃ ガラスに可視光を照射すると、光照射部分の粘度が吸収光子数に応じて低下する光誘起流動化現象が挙げられる [2]。また、As₂S₃ ガラスに光学バンドギャップに相当する直線偏光を照射すると、偏光方位角に応じて屈折率がガラス内で異方的に変化する光誘起複屈折現象が報告されている [3, 4]。これらの光誘起現象は、光の性質のフォトン効果と直線偏光の光電場効果による現象である。当グループでは最近になって、As₂S₃ ファイバー (直径 100 μm) に対して、導波路方向とは垂直な方向から光学バンドギャップに相当する直線偏光 (波長 532 nm) を照射すると、光ファイバーとスラブ形状バルクガラス (厚さ 50–100 μm) が光照射部分から L 字型に鋭く屈曲することを発見した [5, 6]。この L 字型屈曲の角度と向きは吸収光子数と直線偏光の向きで制御できる [5]。As₂S₃ ファイバーの L 字型屈曲現象は、光誘起流動性と光誘起複屈折性が組み合わさったもので、光トルクが L 字型屈曲の駆動力であるとの仮説を立て、L 字屈曲と釣り合う機械的トルクを実験的に求めて As₂S₃ ファイバーにはたらく光トルクを見積もった [6]。

以上、As₂S₃ ガラスならびにファイバーに光学バンドギャップに相当する直線偏光を照射すると、照射した部分から鋭く曲がることを見出した。光誘起屈曲の駆動力である光トルクを無機物質ではじめて定量化し、一部の有機物質で報告されている光トルクと矛盾しないことを明らかにした。

[参考文献] [1] N. F. Mott and E. A. Davis, “Electronic Processes in Non-Crystalline Materials”, Clarendon, Oxford (1979). [2] H. Hisakuni and K. Tanaka, *Science* **270**, 974 (1995). [3] K. Tanaka, “Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices”, Academic Press, Burlington (2001). [4] Wada *et al.*, “Stress-induced and photo-induced birefringences in As₂S₃ glass”, *J. Non-Cryst. Solids* **600**, 1220711 (2023). [5] Saitoh *et al.*, “Photo-induced bending of chalcogenide glass fiber”, *Appl. Phys. Express* **16**, 112002 (2023). [6] Wada *et al.*, “Photo-induced bending of amorphous As₂S₃ bulk and fiber driven by optical torque”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **35**, 804 (2024).

[謝辞] 本研究は、研究室学生をはじめとして多くの方々の協力によって得られた成果である。代表して関係各位に感謝を申し上げるものである。

低融点 2D ファンデルワールス遷移金属カルコゲナイド NbTe₄ とその相変化メモリへの応用

Phase Change Memory Applications of Low-Melting 2D Van der Waals

Transition-Metal Chalcogenide NbTe₄

東北大 AIMR¹, 東北大工², 産総研³, 慶應大⁴, 東北大金研⁵ ○双 逸^{1*}, 陳 茜^{1,5}, 金美賢², 王吟麗², 齊藤雄太^{2,3}, 畑山祥吾³, フォンス・ポール⁴, 安藤大輔², 久保百司⁵, 須藤祐司^{1,2}

Tohoku Univ. (AIMR)¹, Tohoku Univ. (Eng)², AIST³, Keio Univ.⁴, Tohoku Univ. (IMR)⁵ ○Yi Shuang^{1*}, Qian Chen^{1,5}, Mihyeon Kim², Yinli Wang², Yuta Saito^{2,3}, Shogo Hatayama³, Paul Fons⁴, Daisuke Ando², Momoji Kubo⁵, Yuji Sutou^{1,2}

*E-mail: shuang.yi.e3@tohoku.ac.jp

Two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) transition metal dichalcogenides (TMDs) such as MoTe₂, have garnered significant attention in the realm of nonvolatile memory (NVM) due to their versatile electrical properties, scalability, and potential for phase manipulation. These materials offer promising avenues for the development of next-generation memory devices. However, the intricate switching mechanisms and complex fabrication processes of TMDs pose substantial challenges for large-scale production, limiting their widespread application. Sputtering has emerged as a viable technique for fabricating expansive 2D vdW TMDs, offering a potential solution to some of these manufacturing challenges. Nevertheless, the high melting points ($T_m > 1000$ °C) of conventional TMDs necessitate the use of elevated temperatures to achieve the desired crystalline quality, complicating the fabrication process and increasing energy consumption. In this study, we turn our focus to low-melting 2D vdW transition metal tetra-chalcogenides (TMTs), which present a promising alternative. Among these, NbTe₄ stands out as an ideal candidate due to its exceptionally low melting point of approximately 447 °C (onset temperature). [1] This significantly lower melting point compared to traditional TMDs facilitates easier processing and lower energy requirements. Initially, as-deposited NbTe₄ exists in an amorphous phase. Through annealing at temperatures exceeding 272 °C, this amorphous phase can be transformed into a crystalline state. This unique combination of a low melting point and a high crystallization temperature (T_c) effectively addresses several critical challenges currently faced by phase-change material (PCM) compounds. Specifically, it helps mitigate issues related to high reset energies and the poor thermal stability of the amorphous phase, which are significant obstacles in the development of efficient and reliable PCM devices. [1]

Acknowledgements: This work was supported by JSPS KAKENHI (Grant Nos. 21H05009, 22K20474), Nippon Sheet Glass Foundation for Materials Science and Engineering (NSG Foundation), EPSON International Scholarship Foundation and the Fusion Research Funds from WPI-AIMR, Tohoku University. The authors also acknowledge the financial support from the Commissioned Research (No.03701) of National Institute of Information and Communications Technology (NICT), JAPAN.

References [1] Y. Shuang, et al, *Advanced Materials*, 35(39), 2303646.

Sb-Se 薄膜の光学的・電気的性質

Optical and electrical properties of Sb-Se thin films

群馬大院理工 ○(M2)澤田 航, 後藤 民浩

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ○Wataru Sawata, Tamihito Gotoh

E-mail: T231D037@gunma-u.ac.jp

はじめに：近年、コンピュータの記憶媒体の高性能化のため、相変化メモリの研究が活発になっている。相変化メモリを構成するメモリ素子やセレクトラ素子には、Ge-Sb-Te 系や Ge-Si-As-Te 系などのカルコゲナイド材料が使用されている。これらの材料を 2 元系カルコゲナイド材料に代替することで組成制御の簡易化や製造コストの削減、製品信頼性の向上が見込まれる。このような背景から、我々は 2 元系カルコゲナイド材料の一つである Sb-Se 化合物に着目した。真空蒸着により Sb-Se 薄膜を作製し、熱処理による光学バンドギャップ、電気抵抗率、活性化エネルギーの変化を調べた。得られた結果をもとに、応用可能性について検討する。

実験：真空蒸着によりスライドガラスとサファイア基板上に Sb-Se 薄膜を作製した。XRF より、薄膜の組成は $\text{Sb}_{0.44}\text{Se}_{0.56}$ と見積もられた。作製したままと熱処理を施した薄膜の光反射率・透過率・電気抵抗の測定を行い、屈折率・膜厚・光学バンドギャップ・電気抵抗率を算出した。さらに電気抵抗率の温度依存性を測定し、活性化エネルギーを調べた。

結果：図 1 に電気抵抗率の温度依存性から作成したアレニウスプロットを示す。室温における電気抵抗率は $2.0\text{--}6.6 \times 10^4 \ \Omega \cdot \text{m}$ であり、 Sb_2Se_3 の過去の報告 ($4.0 \times 10^2\text{--}1.5 \times 10^4 \ \Omega \cdot \text{m}$)¹⁾ に比べ大きい。300 °C までの熱処理で、電気抵抗率の急激な変化は見られず、わずかな増加が観測された。傾きから求めた活性化エネルギーは加熱時 0.44 eV、冷却時 0.46 eV であり、大きな変化は見られなかった。これらの結果をもとに、応用可能性について検討する。

1) A. Bosio, G. Foti, S. Pasini, D. Spoltore, *energies*, 16 (2023) 6862.

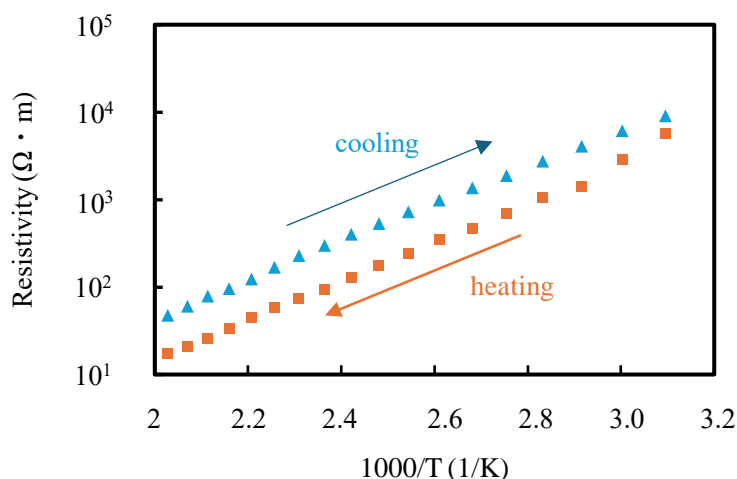


図 1 Sb-Se 薄膜の電気抵抗率のアレニウスプロット

顕微干涉計による相変化パターンの段差測定

Step-height measurement using interferometric microscope on phase change patterns in amorphous Ge-Sb-Te film

産総研¹, 群馬大理工² ○菅原 健太郎¹, 後藤 民浩²NMIJ/AIST.¹, Gunma Univ.², °Kentaro SUGAWARA¹, Tamihito GOTOH²

E-mail: sugawara.k@aist.go.jp

顕微鏡の高さ方向の校正用に段差標準片は広く使用されているが、弊所では顕微干涉計による精密測定技術を開発し、標準片への値付けサービスを行ってきた。通常の段差標準片は、石英ガラスやシリコン片などの平らな基板の表面に、エッチングによってパターンが刻まれており、オプションで金属クロムが表面コートされている場合もあるが、構造として段差の上面と下面は同じ材質で出来ている。光を用いる顕微干涉計では、段差上面と下面が異なる材料からなると、測定される表面形状にはその光学特性の違いが見かけの段差として重なって見えてきてしまうため、精密計測によって値付けをする段差標準片は同じ材質から形成されていることが前提条件となる。

フォトマスクは半導体の回路図が書かれている原板として多く使われているが、これは石英ガラス基板上的金属クロムパターンから形成されており、異なる材料からなる段差パターンと言える。フォトマスクの品質管理のためには、この段差（膜厚）がひとつの測定項目となるが、原子間力顕微鏡（AFM）を新たなツールとして加えることで、表面形状と異種材料による見かけの段差を分離して評価する方法を開発してきた。

今回、顕微干涉計による精密測定の発展研究として、材料組成は同じであるが、材料の相状態（結晶と非晶質）の違いによって誘起される見かけの段差（光反射の位相変化）について着目し、実験をおこなったので報告する。

実験試料は書き換え可能な光ディスクに採用されている、Ge-Sb-Te 系相変化膜（GST 膜）を用いた。測定は顕微干涉計¹ (A1-TD, NMIJ)、触針式粗さ計 (FTS2, Taylor Hobson)、AFM (L-trace, SII)である。レーザ照射による相変化マークを評価したところ、結晶と非晶質の違いによる見かけの段差 ~ 5 nm 程度を示す結果が得られた。またリソグラフィ技術を活用し、相変化パターンの光反射の位相変化を定量評価する試料を試作した。光が誘起する現象（見かけの段差）の理解、位相記録によるメモリの高密度化、新たな標準試料開発が応用展開として挙げられる。

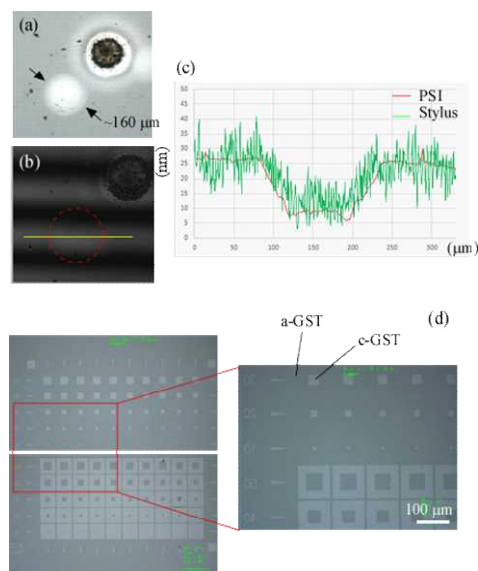


Fig.1 Phase change mark induced by laser heating, an optical image around the mark (a), with interferometric fringes (b), measured profiles by phase-shifting interferometric microscope (PSI) and a stylus instrument around the center position of the mark (c). Phase change pattern fabricated using a lithographic technique (d)

Mo-N 半導体薄膜の相変化挙動

Phase change behavior of Mo-N semiconductor thin film

東北大工¹, 東北大工(AIMR)², [○](M2)鳩岡裕介¹, 双逸², 安藤大輔¹, 須藤祐司^{1,2}

Tohoku Univ. (Eng.)¹, Tohoku Univ.(AIMR)², [○](M2)Yusuke Hatooka¹, Yi Shuang², Daisuke ANDO¹,

Yuji SUTOU^{1,2}

E-mail: hatooka.yusuke.p4@dc.tohoku.ac.jp

【緒言 Introduction】

相変化材料 (Phase Change Materials : PCM) は、アモルファス相と結晶相の間で可逆的な変化を示す材料である。相変化メモリ (Phase Change Random Access Memory : PCRAM) は PCM を用いたデバイスであり、その優れた性能から次世代メモリとして注目されている。

PCRAM の優れた点として、動作原理が単純であるため、コストを抑えやすく、高集積度を実現できる点が挙げられる。一方で、PCRAM の短所として、アモルファス相を得るためには、材料を融点以上に加熱し急冷する必要があるため、エネルギー消費量が多い点が挙げられる。

そこで当研究室では、MnTe^[1]や CrN^[2]をはじめとした、相変化挙動に融解を必要としない PCM に着目している。このような PCM を用いた PCRAM は、既存の PCRAM に比べ大幅な省エネルギー化が可能である。特に Te や Se を含まない PCM は、環境への負荷が小さい点や化学的に安定性が高い点で優れている。そこで本研究では、Cr と同族の Mo の窒化物に注目した。Mo-N は耐摩耗性の高いコーティング材として知られているが、その相変化挙動を詳細に調査した例はない。以上より本研究では、Mo-N の相変化挙動を調査することを目的とする。

【実験方法 Experimental】

純 Mo (99.99%)ターゲットを用いて、N₂を供給しながら RF マグネトロンスパッタリング法により Mo-N 薄膜を作製した。作製した Mo-N 薄膜は、in-situ でヒーター加熱による熱処理を行いながら、二端子法を用いて抵抗温度依存性を測定した。また、収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を用いてメモリセルデバイスを作製した。作製したデバイスは、半導体パラメーターアナライザーを用いて電圧印加を行うことで、電流(I)－電圧(V)特性、抵抗(R)－電圧(V)特性を測定し、動作特性を評価した。

【結果 Results】

ヒーター加熱により試料を 60℃から 500℃まで加熱して抵抗温度依存性を測定した結果、温度上昇に伴い Mo-N 薄膜の電気抵抗値は低下した。また、作製したデバイスに電圧印加した際の I－V 曲線から、二桁程度のオーダーで高抵抗状態から低抵抗状態へと抵抗スイッチングが生じた。

1) S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando, Y. Sutou, Reversible displacive transformation in MnTe polymorphic semiconductor, *Nat. Commun.* **11**, 85 (2020)

2)Y. Shuang, S. Mori, T. Yamamoto, S. Hatayama, Y. Song, J. Hong, D. Ando, Y. Sutou, Soret-effect induced phase-change in chromium nitride semiconductor film, *preprint*, (2023)

セクタ向け TM-Ge-Te 系アモルファスカルコゲナイドの耐熱性

Thermal stability of TM-Ge-Te amorphous chalcogenide for selector application

慶應義塾大学¹, 産総研², 東北大学³ ○濱野恵佑^{1,2}, 竹内英輔¹, 畑山祥吾², 齊藤雄太³,
フォンス・ポール¹

Keio University¹, AIST², Tohoku University³ ○Keisuke Hamano^{1,2}, Eisuke Takeuchi¹,

Shogo Hatayama², Yuta Saito³, and Paul Fons¹

E-mail: keisuke-hamano@keio.jp

近年、人工知能などの情報技術が急速に発展している。それに対して、微細化の限界を迎えつつある Si テクノロジーに代わる新しいメモリ技術の登場が待ち望まれている。相変化メモリ (PCM) は、従来の不揮発性メモリを代替する次世代メモリの一つとして注目されており、メインメモリとストレージ間の遅延を低減する役割が期待されている。PCM はクロスポイント型の素子構造をとり、縦横三次元的に這わせられた配線の交点に情報記憶を行うメモリ部分と素子選択を行うセクタ部分が一對となってセルを形成している。PCM の高性能化には、メモリ材料だけでなく、優れたセクタ材料の開発も求められている。

セクタ材料に用いられるアモルファスカルコゲナイド(a-Ch.)は、その電子構造に由来して、閾値を超える電圧を印加したときに抵抗が急激に減少し、電圧を除荷すると高抵抗に戻るという性質を有している。この揮発性の抵抗スイッチ現象は、結晶化すると失われてしまうため、セクタ材料には半導体プロセスにおける熱処理温度 (~400°C) でも結晶化しないだけの耐熱性が求められている。これまで、セクタ材料は As や Se といった元素を軸に材料開発を行うことが主流であった。しかし、これらの元素は環境負荷が高く、半導体製造における忌避元素であるため、As/Se フリーで高い耐熱性を実現する材料開発が急務である。そこで著者らは、遷移金属(TM)を含む a-Ch. に着目した。TM はカルコゲンと強固な結合を形成することが知られているため、a-Ch. の耐熱性を向上させることが期待できる。そのため、本研究では、As/Se フリーなセクタ材料だが耐熱性に課題がある Ge-Te 系材料に対して、TM を添加した TM-Ge-Te を作製し、その耐熱性及びセクタ特性を評価した。

作製された試料は X 線回折により、いずれもアモルファス相であることが確認された。図 1 に GeTe₆ と TM を 12 at.% 添加した薄膜の電気抵抗-温度特性(R-T)を示す。どちらの試料も結晶化に伴う急峻な抵抗減少が確認された。R-T が最も大きな変化を示す点を結晶化温度 T_c と定義して比較したところ、TM を添加することによって T_c が 64°C 増加し、耐熱性の向上が認められた。当日は、TM-Ge-Te のデバイス特性についても発表を行う予定である。

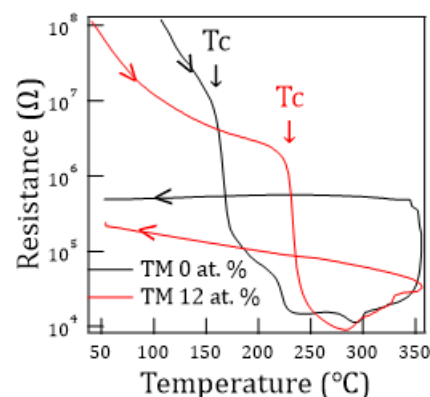


図 1. TM-GeTe₆ 薄膜の電気抵抗の温度依存性

16 Amorphous and Microcrystalline Materials Oral presentation : 16.2 Energy Harvesting
--

[17p-A37-7~11] 16.2 Energy Harvesting

[17p-A37-7]

Enhancement of Piezoelectric Properties for Layered Structure of PZT and Rubber

○Tatsuya Ota¹, Shogo Mamada¹ (1.RTRI)

[17p-A37-8]

High Efficient Piezoelectric Nanogenerators with TiO₂-NFs-Doped P(VDF-TrFE) Copolymers via Ultraviolet Thermal Annealing

○(D)TzuChuan Yang¹, TzuWei Hsu¹, TingHan Lin¹, MingChung Wu^{1,2}, JerChyi Wang^{1,2,3} (1.Chang Gung Univ., 2.Chang Gung Memorial Hospital at Linkou, 3.Ming Chi Univ. of Tech.)

[17p-A37-9]

Improvement of Output Performance of Triboelectric Nanogenerator by Adding Ionic Liquid into Polydimethylsiloxane

<gdiv></gdiv><gdiv></gdiv>

○(D)Qingyang Zhou¹, Yumeng Zhen¹, Kentaro Kinoshita¹, Takashi Ikuno¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

[17p-A37-10]

Energy harvesting clothes based on three-layered textile triboelectric nanogenerator

○Yushi Umemura¹, Yutaka Ohno^{1,2}, Masahiro Matsunaga² (1.Nagoya Univ., 2.IMaSS, Nagoya Univ.)

[17p-A37-11]

A Study on Electrical Characteristics of Self-Assembled Electrets for SOI- MEMS Vibrational Energy Harvesters

○Yuichiro Sunagawa¹, Kyoichi Kakuno¹, Satoru Hosoi¹, Ruichen Li¹, Yuya Tanaka², Daisuke Yamane¹ (1.Ritsumeikan Univ., 2.Gunma Univ)

ゴム材料の積層による PZT の圧電性能向上

Enhancement of Piezoelectric Properties for Layered Structure of PZT and Rubber

鉄道総研¹ °太田 達哉¹, 間々田 祥吾¹

Railway Technical Research Institute¹, °Tatsuya Ota¹, Shogo Mamada¹

E-mail: ota.tatsuya.34@rtri.or.jp

1. 緒言

圧電材料には、機械エネルギーを電気エネルギーに変換する圧電効果がある。圧電効果の利用例として、近年では圧電材料を省電力の無線モジュールにおける駆動電源として活用する手法などが提案されている¹⁾。圧電材料を電源として活用する場合、機械エネルギー（振動など）から電気エネルギー（電力など）への変換効率である圧電性能が高いことが求められる。しかし、一般的に圧電性能が高いといわれる PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）でも、様々な装置の駆動に必要な十分な電力が得られにくいことが課題である。そこで、本稿では PZT の圧電性能を向上させる試みとして、PZT とゴム材料を積層させた PZT-ゴム積層体の圧電性能を評価した結果を報告する。

2. 実験方法

PZT-ゴム積層体の PZT には、厚さ 2mm、直径 50mm の板材（以下、PZT 板材）を用いた。PZT-ゴム積層体に積層させるゴム材料は種々用意したが、本稿では、硬度 65°、直径 30mm の天然ゴムを厚さ 1mm~30mm の範囲で変化させた場合の結果について述べる。PZT-ゴム積層体の例を図 1 に示す。

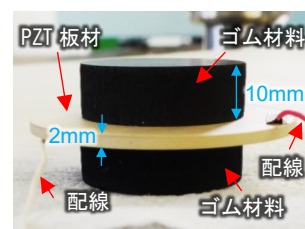


図 1 PZT-ゴム積層体の例

PZT-ゴム積層体の圧電性能を評価するため、図 1 に示す状態で PZT 板材の分極方向に対して動的な荷重を加える動的加振試験を実施した。動的加振試験では、動的な荷重を加えた際に発生した電荷を単位荷重で除すことにより、圧電ひずみ定数 d_{33} を求めた。なお、本稿で示す動的加振試験の試験条件は、 $1300\text{N} \pm 400\text{N}$ 、10Hz の正弦波である。

3. 結果

PZT-ゴム積層体における天然ゴムの厚さを変更した際の天然ゴムの厚さと d_{33} の関係を図 2 に示す。

図 2 より、PZT-ゴム積層体の d_{33} は天然ゴムの厚さの増加に伴って急激に増加し、厚さが 10mm/枚の場合には、天然ゴムを積層させていない場合と比較して d_{33} が約 4 倍となった。ただし、その後の厚さの増加に伴う変化は小さく、ほぼ横ばいであった。

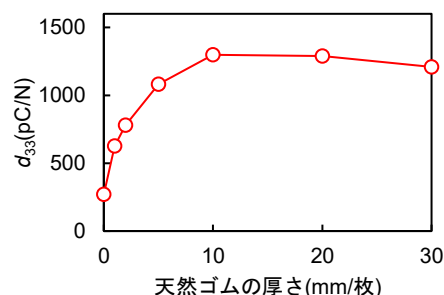


図 2 PZT-ゴム積層体における天然ゴムの厚さと d_{33} の関係

4. まとめ

PZT の圧電性能向上を目的として、PZT とゴム材料を積層させた結果、積層させるゴム材料の厚さの増加に伴って圧電性能が大幅に向上することを見出した。

[参考文献]

- 1) 神野伊策：圧電材料を用いた振動発電技術、ニューセラミックスレター、No.68 p.3 2018

High Efficient Piezoelectric Nanogenerators with TiO₂-NFs-Doped P(VDF-TrFE) Copolymers via Ultraviolet Thermal Annealing

Chang Gung Univ.¹, Chang Gung Memorial Hospital at Linkou², Ming Chi Univ. of Tech.³

Tzu-Chuan Yang¹, Tzu-Wei Hsu¹, Ting-Han Lin¹, Ming-Chung Wu^{1,2}, and Jer-Chyi Wang^{1,2,3,*}

E-mail: jcwang@mail.cgu.edu.tw

Poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE))-based piezoelectric nanogenerators (PENGs) have been considered as promising self-powered devices owing to their excellent flexibility, easy fabrication, and lightweight. P(VDF-TrFE) can form α -, β -, and γ -phase crystallinities depending on its molecular arrangement via thermal annealing, where β -phase displays the best piezoelectric properties due to the well-aligned C-F bonds. In this study, a novel crystallization process for P(VDF-TrFE) copolymers was proposed. TiO₂-nanofibers (TiO₂-NFs) were first doped into P(VDF-TrFE), and then the thermal annealing was performed with ultraviolet (UV) light exposure to assist dipole alignment (**Fig. 1(a)**), which was called ultraviolet thermal annealing (UTA). In **Fig. 1(b)**, the characteristic peaks at 475, 840, 1288, and 1400 cm⁻¹ corresponding to β -phase crystallinity of P(VDF-TrFE) in FTIR spectra were obtained for the significant enhancement of the sample under the UTA with an UV light exposure at 20 mW/cm² (UTA-20). In the SEM image (**Fig. 1(c)**), the needle-like-shaped P(VDF-TrFE) can be observed, confirming the β -phase crystallinity. For the PENG measurement (**Fig. 1(d)**), a maximum output voltage of approximately 4 V was observed in the UTA-20 sample. To investigate the power density of PENGs, different load resistances were in series with the device to measure the output voltage (**Fig. 1(e)**). The maximum power density of 35 mW/m² was calculated via the formula of $P=V^2/R$ for the sample with a 1-M Ω load resistor. In summary, the TiO₂-NFs-doped P(VDF-TrFE) showed a significant enhancement in β -phase formation for both FTIR and SEM under a 20-mW/cm² UTA treatment and a superior output performance of the PENGs was demonstrated, providing a brilliant future for the development in self-powered devices.

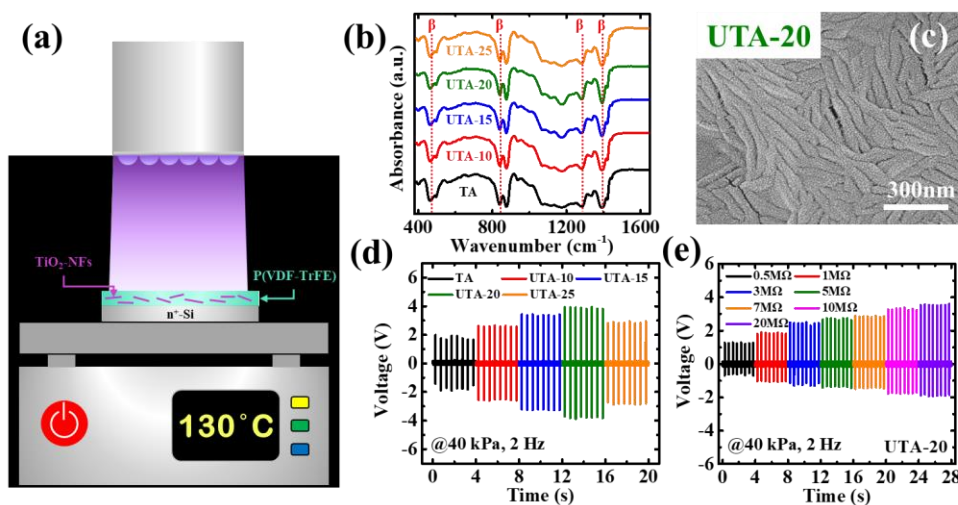


Fig. 1. (a) Schematic diagram of UTA treatment. (b) FTIR spectra and (c) SEM image of the TiO₂-NFs-doped P(VDF-TrFE) with UTA treatment. Output performance of (d) PENGs under the UTA at different UV light power densities and (e) the UTA-20 PENG in series with different load resistances.

PDMS へのイオン液体添加によるトライボ発電の出力向上

Improvement of Output Performance of Triboelectric Nanogenerator by Adding Ionic Liquid into Polydimethylsiloxane

東理大先進工, °(D1)周 青陽, 鄭 雨萌, 木下 健太郎, 生野 孝

Tokyo Univ. of Science, °Qingyang Zhou, Yumeng Zhen, Kentaro Kinoshita, Takashi Ikuno

E-mail: tikuno@rs.tus.ac.jp

【研究背景】トライボ発電 (TENG) の出力を向上させるには, 2つの材料の組み合わせを変える必要があるが, 組み合わせパターンは限られている[1-3]. 本研究では, 材料の組み合わせを固定したまま表面電荷密度を高め, TENG の出力を向上させる方法を提案する. TENG 材料を事前にコロナ放電に曝すと, ポリマーの表面に固定電荷が生成され出力向上することが知られている[1]. ただし, 固定電荷は時間の経過とともに消散するという課題があった. この問題を解決するために, ポリマー内部を移動できるイオンを埋め込むことにより, 接触分離による表面電荷層とイオンが重畳し出力が増加するという仮説を立てた. 本研究では, イオン液体のポリジメチルシロキサン (PDMS) への埋め込みが TENG の出力に与える影響について調べた.

【実験方法】まず, PDMS と BMIM-TFSI を混合した複合フィルムを TENG 材料として作製し, Fig. 1 に示すように Al 板を対電極として発電特性を評価した. 次に, LCR メーターとプローバーを使用してフィルムの比誘電率を測定した. 最後に SEM/EDX を使用し, フィルムの表面観察と BMIM-TFSI の存在を確認した. BMIM-TFSI を構成する元素フッ素, 硫黄を TENG 発電前後で分析した.

【実験結果】Fig.2 に示すように, PDMS フィルムに BMIM-TFSI を添加することで, 純粋な PDMS フィルムの TENG の出力性能を 2 倍に向上させることができた. EDX から, BMIM-TFSI の陰イオンが接触・分離によりフィルムの表面に偏析することが示唆された. 出力性能が向上した理由は, TENG 発電中に PDMS 表面に生成された負電荷と PDMS 表面に分離された BMIM-TFSI の陰イオンの二重の効果であると考えられる. この新しいアプローチは, 他のイオン液体やポリマーを使用した TENG のさまざまな材料の組み合わせに適用され, TENG の出力性能を高めることが期待される.

[1] Q. Zhou, R. Takita, and T. Ikuno, *Nanomaterials* **13**, 832 (2023).

[2] Q. Zhou and T. Ikuno, *Jpn. J. Appl. Phys* **62**, 058001 (2023).

[3] Q. Zhou and T. Ikuno, *J. Appl. Phys* **63**, 01SP01 (2024).

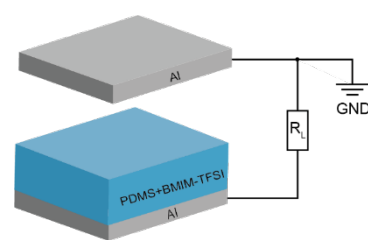


Fig. 1. Schematic illustration of the film as TENG material.

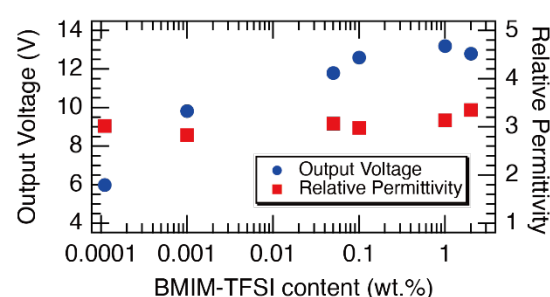


Fig. 2. The output voltage and relative permittivity of the films with different content of BMIM-TFSI.

3層構造テキスタイル摩擦発電を用いた衣服型エネルギーハーベスタ

Energy harvesting clothes based on three-layered textile triboelectric nanogenerator

名大工¹, 名大未来研² ○梅村 侑史¹, 大野 雄高^{1,2}, 松永 正広²

¹Dept. Electronics, Nagoya Univ., ²IMaSS, Nagoya Univ.,

○Yushi Umemura¹, Yutaka Ohno^{1,2}, and Masahiro Matsunaga²

E-mail: matsunaga.masahiro.r0@f.mail.nagoya-u.ac.jp

摩擦帯電型ナノ発電機(TENG)は摩擦帯電と静電誘導によって機械的エネルギーを電気エネルギーに変換する振動発電デバイスの一種であり、高出力、低コスト、高い材料自由度などの特徴を持つ[1]。その材料自由度の高さを生かしたテキスタイル型 TENG が数多く報告されているが[2]、外部配線や裁断・縫製等に課題がある。前回、我々は非導電系と導電系を3層構造に編み込むことで、自在な裁断・縫製を可能としたテキスタイル TENG を提案した[3]。本研究では、テキスタイル TENG を衣服型 TENG に加工し、身体動作からの発電可能性を検証した。

本研究で使用したテキスタイル TENG は導電系層が非導電系層で挟まれた3層構造を持ち、プレーティング編、接結を用いて横編機にて作製した。非導電系、導電系にはそれぞれウール梳毛100%、ポリエステル80%・ステンレス20%混合糸を用いた。このテキスタイル TENG を衣服型 TENG へと加工後、Fig. 1(a)に示すように衣服型 TENG をポリエステル製コンプレッションウェア上に着用し、各種身体動作を行った際に TENG-コンプレッションウェア間の摩擦により生じる負荷抵抗(R_L)間の出力電圧を測定した(Fig. 1(b))。

Fig. 2(a)に左腕および右腕の屈伸動作時の出力電圧波形を示した。身体の各部位の振動から発電可能であることが確認できた。Fig. 2(b)に両腕による腕回し動作時における出力電圧波形を示した。この波形の瞬時ピーク電圧および電圧の RMS 値より計算した電力はそれぞれ $P_{\text{peak}} = 315 \mu\text{W}$ 、 $P_{\text{rms}} = 76.3 \mu\text{W}$ ($R_L = 10 \text{ M}\Omega$)であった。この結果は衣服型 TENG のウェアラブルデバイスの代替電源への応用可能性を示すものである。

謝辞：本研究の一部は、あいち産業科学技術総合センター尾張繊維技術センターにご協力頂いた。

[1] Z. L. Wang., *Mater. Today* **20**, 74 (2017).

[2] K. R. S. D. Gunawardhana *et al.*, *iScience* **23**, 101360 (2020).

[3] Y. Umemura *et al.*, *The 71st JSAP Spring meeting*, 24a-12B-2 (2024).

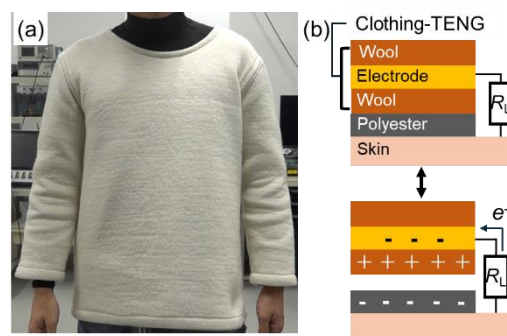


Fig. 1(a) Photograph of wearable TENG, (b) schematic working mechanism of TENG.

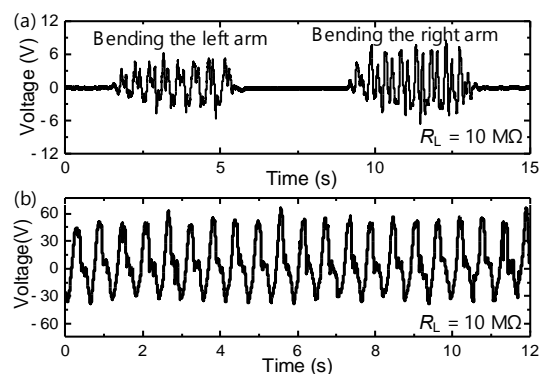


Fig. 2 Voltage profiles obtained in (a) bending arm, (b) rotating arms at load resistance of $10 \text{ M}\Omega$.

SOI-MEMS 環境振動発電素子に向けた 自己組織化エレクトレットの電気的特性に関する検討 A Study on Electrical Characteristics of Self-Assembled Electrets for SOI- MEMS Vibrational Energy Harvesters

立命館大¹, 群馬大²

°(M1) 砂川 優一朗¹, 角野 響一¹, 細井 覚¹, 李 睿宸¹

田中 有弥², 山根 大輔¹

Ritsumeikan Univ.¹, Gunma Univ.²

°Yuichiro Sunagawa¹, Kyoichi Kakuno¹, Satoru Hosoi¹, Ruichen Li¹,

Yuya Tanaka³, and Daisuke Yamane¹

E-mail: dyamane@fc.ritsumeai.ac.jp

はじめに 静電型 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 環境振動発電素子 (VEH: Vibrational Energy Harvester) は、小型無線センサ端末の自立電源応用等に向けて有用である[1]。近年、当研究グループは、荷電処理が一切不要な自己組織化エレクトレット (SAE: Self-Assembled Electret) [2]を用いて MEMS VEH[3]を実現した。さらに、製造プロセスを簡素化できることから SOI ウェハを用いた SAE MEMS-VEH の開発を進めている。本研究では、SOI ウェハに形成した中空構造内部に成膜した SAE について、電気的特性の解析モデルを検討したので報告する。

モデル検討 SAE MEMS-VEH[3]では、可動電極に形成されたスルーホールを介して、マイクロパターン化した SAE (μ -SAE) を固定電極上に真空蒸着法により成膜する。本研究では、 μ -SAE の単位セルを直方体と近似し、Si 基板上に SAE を配置した 3D モデル(図 1)を検討する。電気特性評価として、SOI ウェハのデバイス層を想定した評価面の電位分布について、有限要素法を用いたシミュレーションを実施した。なお、SAE は Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum) とした。

実験結果 今回のシミュレーションでは、有限要素法シミュレータである COMSOL Multiphysics6.2 を用いた。シミュレーション結果の一例を図 2 に示す。図 2 では、評価面と基板の距離を $10\ \mu\text{m}$ 、SAE の膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とした。シミュレーションの結果、SAE の表面電荷密度が $1.4\ \text{mC}/\text{m}^2$ のとき [2]、評価面の電位の最大値は $40.6\ \text{V}$ であった。

結論と今後の展望 SOI を用いた中空構造内部に SAE を成膜した際の電気的特性について、解析モデルを検討した。解析モデルを検討し、デバイス層の電位分布を評価し、SOI を用いた SAE MEMS-VEH の実現に向けたシミュレーション環境構築の見通しを得た。今後、SAE の電気的特性について、シミュレーション結果と実測結果を比較し、妥当性を検証する。

謝辞 本研究は JST A-STEP JPMJTR22R5、JSPS 科研費 22H01929、サムコ科学技術振興財団、三豊科学技術振興協会、東京エレクトロン共同研究公募制度、立命館大学立命館先進研究アカデミー (RARA) を受けたものである。

参考文献 [1] H. Toshiyoshi et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* 20, 124-143 (2019), [2] Y. Tanaka et al., *Sci. Rep.* 10, 6648 (2020), [3] D. Yamane et al., *Appl. Phys. Lett.* 119, 254102 (2021)

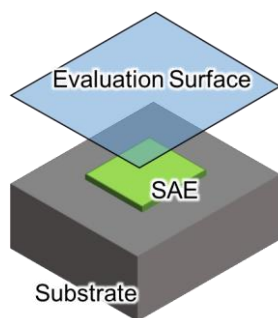


Fig.1. Simulation model

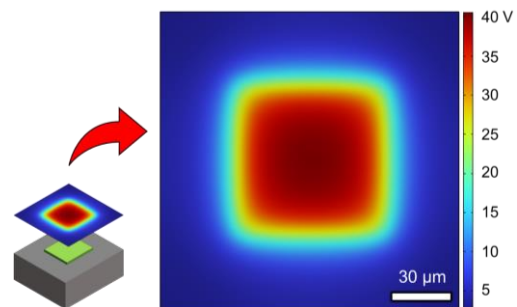


Fig. 2. Potential on evaluation surface

16 Amorphous and Microcrystalline Materials | Oral presentation : 16.3 Bulk, thin-film and other silicon-based solar cells

[20a-C32-1~9] 16.3 Bulk, thin-film and other silicon-based solar cells

[20a-C32-1]

Annual degradation rates of five PV technologies over 12.5 years

○Tetsuyuki Ishii¹, Yasuo Chiba², Minoru Akitomi², Ritsuko Sato², Sungwoo Choi², Atsushi Masuda³ (1.CRIEPI, 2.AIST, 3.Niigata Univ.)

[20a-C32-2]

Examination of tolerance to potential-induced degradation for crystalline Si photovoltaic modules with Ag nanowires spincoated at cell/encapsulant interface

○Asahi Yonemoto¹, Yiming Qin¹, Kohei Nishino¹, Marwan Dhamrin², Keisuke Ohdaira³, Seira Yamaguchi^{4,5}, Kazuhiro Gotoh^{1,6}, Atsushi Masuda^{1,6} (1.Grad. School Sci. Tech., Niigata Univ., 2.Osaka Univ., 3.JAIST, 4.Inst. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 5.IQST, Univ. Tsukuba, 6.IRCNT, Niigata Univ.)

[20a-C32-3]

Influence of Li and Na elements on potential-induced degradation in crystalline Si photovoltaic modules

○(D)Yiming Qin¹, Asahi Yonemoto¹, Dhamrin Marwan², Keisuke Ohdaira³, Kazuhiro Gotoh^{1,4}, Atsushi Masuda^{1,4} (1.Grad. School Sci. Tech., Niigata Univ., 2.Osaka Univ., 3.JAIST, 4.IRCNT, Niigata Univ.)

[20a-C32-4]

Preparation of light scatterers for decoration of Building-Integrated Photovoltaics

○Keita Imai^{1,2}, Zhihao Xu², Hitoshi Sai², Michio Kondo^{1,3}, Hiroyuki Wada¹ (1.Tokyo Inst. Tech, 2.AIST, 3.Waseda Univ.)

[20a-C32-5]

Effect of high thermal conductive particles on suppression of temperature rise during the photovoltaic operation of crystalline silicon solar cell modules

○Yasushi Sobajima¹, Eiko Shimokata¹, Yuuta Ninomiya¹, Koushiro Iwaki¹, Ohdaira Keisuke², Atsushi Masuda³ (1.Gifu Univ., 2.JAIST, 3.Niigata Univ.)

[20a-C32-6]

Performance evaluation of back-contact solar cell modules in curved structures

○Sho Goto¹, Sachiko Jonai¹ (1.Niigata Univ.)

[20a-C32-7]

Durability of back contact cells with different curvature directions

○Haruto Morishita¹, Sachiko Jonai¹ (1.Niigata Univ.)

[20a-C32-8]

Moisture penetration test of curved crystalline Si solar cell modules without encapsulant and cover glass

○(M2)Mitsunori Nagahara¹, Shuntaro Shimpō¹, Huynh Thi Cam Tu¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[20a-C32-9]

Influence of aging test on curved crystalline Si photovoltaic modules without encapsulant (II)

○Yo Yamakawa¹, Yuta Mikami¹, Kazuma Ito¹, Yasuhiro Okada², Yohei Ogasiwa², Hiroaki Takahashi², Naoshi Kimura³, Shuntaro Shimpo⁴, Mitsunori Nagahara⁴, Keisuke Ohdaira⁴, Kazuhiro Gotoh^{1,5}, Atsushi Masuda^{1,5} (1.Fac. Eng., Niigata Univ., 2.Kyocera Corp., 3.Okitsumo Inc., 4.JAIST, 5.IRCNT, Niigata Univ.)

5 種類の太陽電池の 12.5 年間の発電性能の経時変化

Annual degradation rates of five PV technologies over 12.5 years

電中研¹, 産総研², 新潟大工³

○石井徹之¹, 千葉恭男², 秋富稔², 佐藤梨都子², 崔誠佑², 増田淳³

CRIEPI¹, AIST², Niigata Univ.³

○Tetsuyuki Ishii¹, Yasuo Chiba², Minoru Akitomi², Ritsuko Sato², Sungwoo Choi², Atsushi Masuda³

E-mail: tetsu@crieppi.denken.or.jp

2050 年にカーボンニュートラルを実現する第 6 次エネルギー基本計画を目標として、さらなる再生可能エネルギーの導入拡大が必要とされている。一般的に、太陽電池モジュールの寿命は 25 年から 30 年程度とされているが、太陽電池セルの種類や封止技術によって異なると考えられる。発電性能が徐々に低下する長期信頼性の評価は、太陽電池モジュールを太陽光発電システムで実運用しながら発電性能を長期にわたり継続計測して行う必要がある。

本研究では、産業技術総合研究所（産総研）九州センターに 2010 年に導入された 5 種類の太陽電池の長期信頼性を調査するため、それらの発電電力を 12 年 6 カ月継続計測した。さらに、屋外で計測された発電電力の確認をおこなうため、2012 年から 2019 年にかけて標準試験条件における屋内測定をパルス式ソーラシミュレータにより行った。5 種類の太陽電池の年劣化率は、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、CIGS 太陽電池、薄膜シリコン多接合太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池の順に、0.0、0.2、1.1、0.6、1.2%/年であった（図 1）。

産総研九州センターでは、本研究で調査した 5 種類の太陽電池の他に、2012 年から 2020 年に製品化された太陽電池を追加導入し、合計 12 種類 26 型式の太陽電池を継続計測している[1,2]。

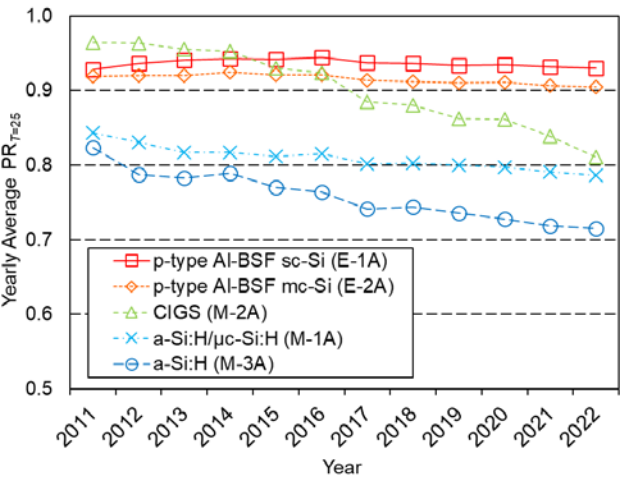


Fig. 1. Yearly average PR corrected to 25 °C ($PR_{T=25}$) of five types of photovoltaic technologies.

【謝辞】 この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものです。

[1] Chiba Y, Ishii T, Sato R, Choi S, Akitomi M, Masuda A. Jpn. J. Appl. Phys. 2023;62:SK1036.
[2] Ishii T, Masuda A. Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2017;25:953–67.

セル／封止材界面に Ag ナノワイヤをスピンコートした結晶 Si 太陽電池モジュールの電圧誘起劣化耐性の検討

Examination of tolerance to potential-induced degradation for crystalline Si photovoltaic modules with Ag nanowires spincoated at cell/encapsulant interface

新潟大自然研¹, 大阪大², 北陸先端大³, 筑波大数物⁴, 筑波大 IQSST⁵, 新潟大 IRCNT⁶

○(M2)米本 旭¹, (D1)秦 禎明¹, (B)西野 耕平¹, Dhamrin Marwan², 大平 圭介³,
山口 世力^{4,5}, 後藤 和泰^{1,6}, 増田 淳^{1,6}

Grad. School Sci. Tech., Niigata Univ.¹, Osaka Univ.², JAIST³, Inst. Pure and Appl. Sci., Univ.

Tsukuba⁴, IQSST, Univ. Tsukuba⁵, IRCNT, Niigata Univ.⁶

°Asahi Yonemoto¹, Yiming Qin¹, Kohei Nishino¹, Dhamrin Marwan², Keisuke Ohdaira³,

Seira Yamaguchi^{4,5}, Kazuhiro Gotoh^{1,6}, Atsushi Masuda^{1,6}

E-mail: f23c088h@mail.cc.niigata-u.ac.jp

シャント型の電圧誘起劣化(potential-induced degradation: PID)現象の原因は、カバーガラス中の Na イオンがセル表面まで到達しセル内に侵入することである。Na の侵入は発電時にカバーガラスとセル間に発生する電界とりわけ反射防止膜に印加される電界に起因する[1]。これに対し、セル表面の反射防止膜上にスパッタリング法で酸化インジウム錫(ITO)を製膜することによる PID の抑止策が報告されている[2]。この方法では、Ag フィンガー電極を介して ITO とセルのエミッタ層が同電位になり、両者間に存在する反射防止膜に電界が発生しないことで Na イオンのセル表面へのドリフトが抑制されると考えられる。本研究では、この抑止方法をさらに低コストかつ簡便にするため、Ag ナノワイヤ(Ag NW)を太陽電池モジュールのセル/封止材界面にスピンコート法により製膜し、PID 抑止効果について検討した。

太陽電池セルまたは封止材に用いたエチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)のセル側表面の 5 点に Ag NW の IPA 懸濁液(0.5 wt%)を 100 μ L 滴下し、回転速度 1000 rpm で 60 s 間スピンコートした後に、90°Cのホットプレート上で 90 s 間アニールした。その後それらをモジュール化したものと、Ag NW を含まない一般的な太陽電池モジュールにおいて、65°Cの試験槽内で p,n 電極間を短絡したセルに対して-1000 V を印加することで PID 試験を実施した。

Fig. 1 に、PID 試験時間に対するそれぞれのモジュールの変換効率(PCE)の推移を示す。一般的なモジュールは PID 試験 240 h 後の変換効率が初期値の約 30%まで低下しているのに対して、セル表面に Ag NW をスピンコートした場合は初期値の約 70%を維持している。また、2 ダイオードモデルを用いた暗状態の電流-電圧特性解析より、Ag NW をセル表面にスピンコートしたモジュールは、一般的なモジュールに比べ、第二ダイオードの理想因子 n_2 の増加にともなう性能低下が抑えられている。 n_2 の増大は、PID 起因の複数の欠陥準位を介した再結合によると報告されており[3]、Ag NW の塗布によりセルの pn 接合内の空乏層における PID 起因の欠陥の生成が抑制されたと考えられる。

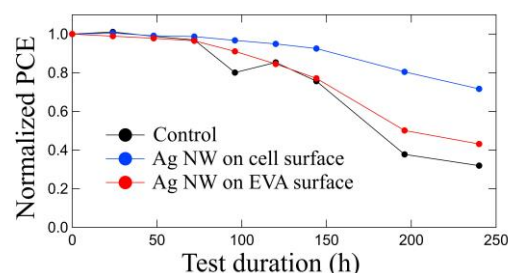


Fig. 1 Evolution of normalized PCE during PID test duration.

[1] S. Jonai et al., Proc. 46th IEEE PVSC, 2019, p. 1969.

[2] 城内 紗千子他、特許第 7158024 号、2022.

[3] V. Naumann et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120 (2014) 383.

Li 元素と Na 元素が結晶 Si 太陽電池モジュールの
電圧誘起劣化に及ぼす影響

Influence of Li and Na elements on potential-induced degradation
in crystalline Si photovoltaic modules

新潟大学自然科学研究科¹, 大阪大学², 北陸先端科学技術大学院大学³,
新潟大学カーボンニュートラル融合技術研究センター⁴

°(D1)秦 禎明¹, (M2)米本 旭¹, Dhamrin Marwan², 大平 圭介³, 後藤 和泰^{1,4}, 増田 淳^{1,4}

Grad. School Sci. Tech., Niigata Univ.¹, Osaka Univ.², JAIST³, IRCNT, Niigata Univ.⁴

°Yiming Qin¹, Asahi Yonemoto¹, Dhamrin Marwan², Keisuke Ohdaira³,

Kazuhiro Gotoh^{1,4}, Atsushi Masuda^{1,4}

E-mail: f24l004a@mail.cc.niigata-u.ac.jp

電圧誘起劣化（PID）現象とは、太陽電池モジュールのフレームとセルの間に生じる電位差によりモジュールの性能が低下する現象の総称である。セルの種類により劣化メカニズムが異なり、p 型結晶 Si セルでは一般に Na イオンによってシャント型 PID（PID-s）現象が生じる。しかし、Na と性質が類似すると考えられるアルカリ金属元素である Li については、Na 同様に結晶 Si 内に侵入するものの、PID-s 現象を生じさせない。さらに、Li が Na による PID-s 現象を緩和することを、受光面を Li あるいは Na で故意に汚染したセルを用い、Na 源となるカバーガラスを用いないモジュールで見出した[1, 2]。この緩和現象が、カバーガラスを用いた一般的なモジュールでも発生するか本研究で検証する。

Table 1 に示すように、異なる濃度の Li、Na の塩化物水溶液で PERC セルの受光面または封止材であるエチレン酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）表面を故意に汚染して乾燥させ、セル受光面に 1 枚あるいは 2 枚の EVA を用いて Table 1 に示すモジュール A-G を作製した。モジュールに対して、温度 65 °C、相対湿度約 2%、印加電圧 -1000 V の条件で PID 試験を行い、PID 試験前後の性能変化を比較した。

Fig. 1 に示す結果より、カバーガラスを用いたモジュール（モジュール A、B）では 240 h の PID 試験により、初期値の 6-7 割まで変換効率(PCE)の低下を示した。EVA を 2 枚使用すると、PID 試験初期の性能低下が遅れることも示された。一方、セル表面を Li で汚染した場合（モジュール C）は、モジュール A、B と比べ性能低下が遅れる。つまり、セル表面に存在する Li は、カ

バーガラス中の Na に起因する PID-s 現象の緩和に効果があることが示唆される。また、カバーガラスを用いないモジュール（モジュール D-G）では、ガラス中の Na を模擬するため、2 枚の EVA 間を Na で汚染しているが、モジュール A-C に比べて性能低下量ははるかに小さく、ガラス中の Na が PID-s の主要因と考えられる。

Table 1 Specifications of modules used in this study.

Module ID	Cover glass	Number of encapsulants	Na between 2 sheets of EVA	Li on cell
A	○	1	—	—
B	○	2	—	—
C	○	2	—	○
D-G	—	2	○	○

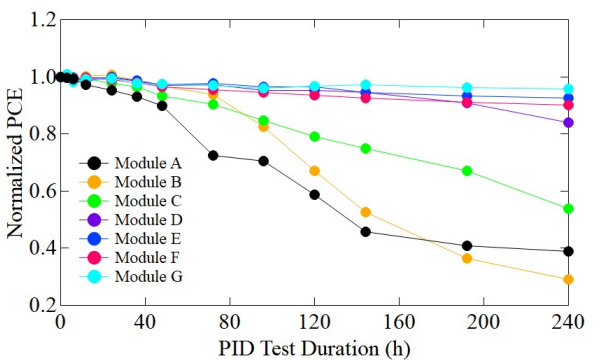


Fig. 1. Normalized PCE as a function of PID test duration.

[1] Y. Qin et al., Proc. 34th PVSEC, 2023, p. 1248.
[2] 秦 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 2024, 24p-12M-14.

建材一体型太陽電池（BIPV）の加飾のための光散乱体の作製

Preparation of light scatterers for decoration of Building-Integrated Photovoltaics

東工大物質¹, 産総研², 早大³

○今井 啓太^{1,2}, 徐 志豪², 齋 均², 近藤 道雄^{1,3}, 和田 裕之¹

Tokyo Inst. Tech¹, AIST.², Waseda Univ.³

○Keita Imai^{1,2}, Zhihao Xu², Hitoshi Sai², Michio Kondo^{1,3}, Hiroyuki Wada¹

E-mail: imai.k.an@m.titech.ac.jp

日本国内では、部門別 CO₂ 排出量の 40 %近くをエネルギー転換部門が占めている。その内の 70 %程度が化石燃料を一次エネルギーとした火力発電由来である^[1]。カーボンニュートラルの実現のためには、火力発電から再生可能エネルギーへの転換が重要視されている。太陽電池モジュールの設置面積を増加させる取り組みとして、建材として壁面に設置する建材一体型太陽電池（BIPV）^[2]が注目されている。壁面設置する場合、黒色は壁の色として好まれないことや、一部の地域では景観条例に不適合となる等の問題がある。そのためモジュールの白色化が求められている。

本論文では、マイカ粒子からの散乱光による BIPV の白色化を検討した。散乱による加飾は光吸収を伴わないことから、高い透過率の維持と白色化を両立することが可能となる。マイカは薄片状に劈開された粒子で、今回はこれを散乱体として用いた。

カバーガラスの片面に、マイカ粉末を分散させたクリアラッカー（アクリック、関西ペイント株式会社）をアプリケーション（064-13, Allgood 社製）を用いて塗布した。耐久性の観点から、塗布面はセル内に位置するように測定を行った。明度は分光測色計（CM-36dG, コニカミノルタ製）の $L^*a^*b^*$ 色空間における L^* 値で、発電効率はヘテロ結合型結晶シリコン太陽電池（SHJ）の前面にカバーガラスを置いて短絡電

流密度の低下（ ΔJ_{sc} ）より測定した。作製したサンプルの外観、明度、発電効率の関係を Fig.1 に示す。記載されている濃度はクリアラッカーに対するマイカ粉末の質量である。マイカ濃度が上昇するとともに明度の増加と発電効率の低下が生じた。この結果から、マイカ粒子によって透過光が散乱され、反射方向に散乱された光が明度の向上に寄与したと考える。さらに作製されたサンプルは反射光が青色、透過光が黄色に着色していた。このことから、マイカ粒子の薄い板状構造で生じる光の干渉による着色が示唆された。詳細な解析は当日発表する。

本成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務で得られた。

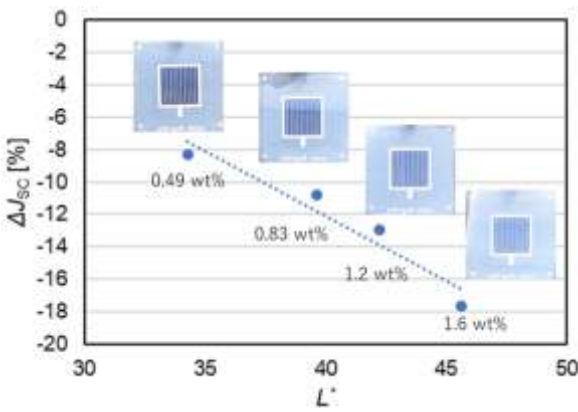


Figure 1. Appearance, L^* and ΔJ_{sc} of the produced samples.

[1] 環境省: 2021 年度温室効果ガス排出・吸収量（確報値）概要, (2021) 5.
[2] C. Ballif, et al., Nature Energy, **3** (2018) 438.

高熱伝導性材料粒子による結晶シリコン太陽電池モジュール 動作時の昇温抑止効果

Effect of high thermal conductive particles on suppression of temperature rise
during the photovoltaic operation of crystalline silicon solar cell modules

岐阜大工¹, 北陸先端大², 新潟大³ °傍島 靖¹, 下方 英弘¹, 二宮 佑太¹, 岩城 幸志郎¹,
大平 圭介², 増田 淳³

Gifu Univ.¹, JAIST², Niigata Univ.³ °Yasushi Sobajima¹, Eiko Shimokata¹, Yuuta Ninomiya¹,
Koushiro Iwaki¹, Keisuke Ohdaira², Atsushi Masuda³

E-mail: sobajima.yasushi.b2@f.gifu-u.ac.jp

太陽電池モジュールにおける長期安定動作は解決すべき重要課題である。これまでに我々は、透明膜(SiO_x や silicone)に熱伝導性の高い MgO 粒子を混入し、 MgO/SiO_x や $\text{MgO}/\text{silicone}$ としてモジュール底部に配置した c-Si モジュール構造を作製し、光電変換時のモジュール内温度上昇に関連した開放電圧(V_{oc})の低下が抑制されることを示した[1, 2]。特に silicone を使用した場合には、本来封止材を使用するラミネート温度条件でもシート形状を維持可能となった。本研究ではこれまでの $15 \times 15 \text{ mm}^2$ から c-Si セル面積を増加させたモジュールを使用し、 $\text{MgO}/\text{silicone}$ による放熱性能付与実現に向けた指針探索を行った。

試作した c-Si モジュール構造はカバーガラス/silicone/p-c-Si セル($25 \times 52 \text{ mm}^2$)/ MgO 膜($\text{MgO}/\text{silicone}$)/EVA/バックシートである。 $\text{MgO}/\text{silicone}$ は MgO 粒子(平均粒径 $5 \mu\text{m}$)を silicone 溶液(信越化学工業社製 KE-109E-A/B, 2 液混合)に混入・攪拌後、塗布法による製膜を行い、乾燥プロセス(大気中, 80°C)を経て作製する。先にカバーガラス上に silicone, c-Si セル, $\text{MgO}/\text{silicone}$ の順に堆積し、これを EVA およびバックシートで挟み込んだ後、真空ラミネート(120°C)法にてモジュール構造を形成した。モジュールサイズは $105 \times 70 \text{ mm}^2$ である。モジュール内温度上昇については、連続光照射(AM1.5, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)における照射直後から 3 時間経過時の V_{oc} の変化量により推定した[1-3]。

これまで小面積セルでは $\text{MgO}/\text{silicone}$ の塗布には刷毛を用いており、1 回あたりの $\text{MgO}/\text{silicone}$ も膜厚は断面 SEM 計測から $60 \mu\text{m}$ 程度であったが、より平坦性を確保するため、ヘラによる塗布に変更した。この場合 1 回あたりの膜厚は $200 \mu\text{m}$ 程度となった。図に c-Si セルモジュールに対し $\text{MgO}/\text{silicone}$ を適用した際の、連続光照射時の V_{oc} 変化を示す。今回使用した条件では何れの場合もセルの破損は生じずモジュール構造を形成した。図 1 より、面積増大時にも $\text{MgO}/\text{silicone}$ 未使用時と比較して何れの場合にも光照射時間に対する V_{oc} の低下は抑えられ、 $\text{MgO}/\text{silicone}$ による放熱性能付与が確認された。

また MgO 粒子混入量の増加により放熱作用は一旦増強されるが、 $900 \text{ mg}/\text{ml}$ では低下した。放熱性能の向上には緻密な熱伝導路の形成が重要であり、過度の粒子混入時には膜構造に欠陥が生じたと考えられる。現状では $\text{MgO}/\text{silicone}$ による放熱性効果は未使用時と比較して 4.2°C 程度と小面積セルとほぼ同等の放熱性能を示した。以上より、silicone 膜厚の均一化、すなわち十分な熱伝導路を確保することで面積増加時であっても MgO 粒子混合膜による放熱性能付与を実現した。

【謝辞】本研究は NEDO の研究プログラムとして実施されました。

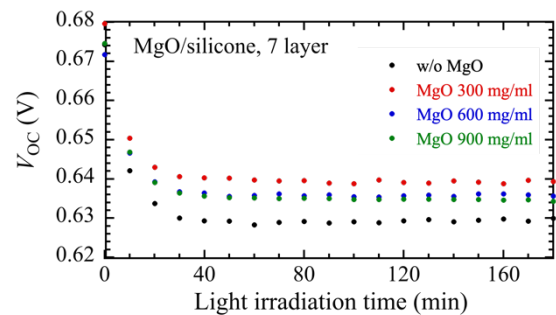


Fig. 1: Changes in V_{oc} of c-Si solar cell modules with and without MgO particle-mixed silicone layer as a function of light irradiation time.

- [1] 傍島 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-A403-2 (2023).
- [2] 傍島 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-D901-9 (2023).
- [3] E. Radziemiska, Renewable Energy 28 (2003) 1.

曲面構造におけるバックコンタクト太陽電池モジュールの性能評価

Performance evaluation of back-contact solar cell modules in curved structures

新潟大, 〇後藤 頌, 城内 紗千子

Niigata Univ., 〇Sho Goto, Sachiko Jonai

E-mail: s-jonai@eng.niigata-u.ac.jp

はじめに

フレキシブル太陽電池は従来の場所や用途だけでなく、幅広い場所や用途で利用することができる。バックコンタクト太陽電池は、電極が裏面に集約されているため受光面が広く高い変換効率を有しており、軽量フレキシブル太陽電池に適している。十分に光量があり平面で使用する際には、直列に接続することで最大出力が得られることが分かっている。しかし、フレキシブル太陽電池は建物の壁面や自動車のバンパーなどでの使用を想定しており、平面で使用するよりも影などの影響を受けやすい。ガラスではなくフィルムでモジュール化を行ったため、曲率をかけると電極がはがれやすくなる可能性がある。そこで本研究では、2枚直列の曲面構造バックコンタクト太陽電池モジュールで温度サイクル試験を行い、曲面構造の出力低下を調べた。また、配線の異なる4枚モジュールで影の面積を変化させて I - V 測定を行い、曲面構造における配列の違いによる出力の変化を調べた。

実験方法と結果

PTFE シート/EVA シート/バックコンタクトセル/EVA シート/PTFE シートを積層後、150℃でラミネートを行い、モジュールを作製し、曲率をかけた。2枚直列モジュールで、平面モジュールと曲率方向が異なる2種類の曲面モジュールの計3種類を作製した。これらのモジュールに対して温度サイクル試験を行った。温度サイクル試験は85℃に30分かけて昇温させ、85℃30分保持後、90分かけて-45℃まで降温、-45℃で30分保持の1サイクル3時間の試験を行った。100サイクルごとに I - V , EL, PL 測定を行った。 I - V 測定の結果を Figure1 に示す。X方向に曲率をかけたモジュールの性能低下が一番大きかった。曲面構造における最適な配列を調べるために、4枚直列モジュールと2枚直列2枚並列モジュールを作製し、曲率をかけた。これらのモジュールに影の面積を増やしながら I - V 測定を行った。Figure2 に平面構造における4枚直列の単結晶セルとバックコンタクトセルの最大出力電力の変化率を示す。単結晶とバックコンタクトを比較する誤差はあるがほとんど同じ割合で最大出力電力が減少していった。

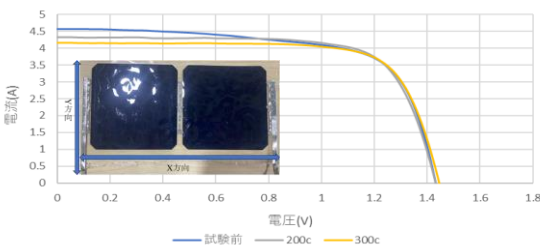


Figure1. I - V measurement results of two serially connected back-contact solar cell modules in curved structure

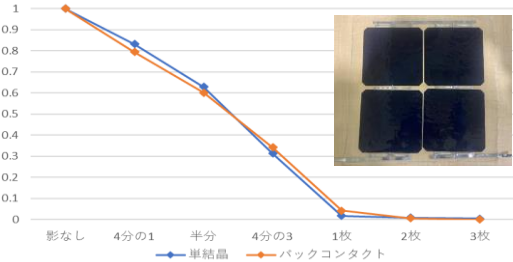


Figure2. Normalized P_{\max} of I - V measurement

曲率方向の異なるバックコンタクトセル太陽電池モジュールの 耐久性の検討

Durability of back contact cells with different curvature directions

新潟大, 森下遥斗, 城内紗千子

Niigata Univ., Haruto Morishita, Sachiko Jonai

E-mail: f23c082j@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに
曲面追従が可能な太陽電池モジュールの実用化は設置可能な面積を増加させ、より多くの発電量を得ることができる。このとき、モジュールの曲げる方向や曲率によって発電量や耐久性に違いが生じると考えられる。そこで本研究では曲率方向を変えたバックコンタクトセル太陽電池モジュールの耐久性の影響について検討を行った。

2. 実験方法
太陽電池セルは、バックコンタクトセルを使用した。PTFEシート/EVAシート/Siセル/EVAシート/PTFEシートを積層後、150℃でラミネートをしてモジュール化し、湾曲させた。曲率の大きさは同じで曲率方向が異なる2種類の曲面モジュールを作製した。比較として、平面モジュールも作製した。Fig. 1に作製したモジュールを示す。モジュール(a)が平面モジュール、モジュール(b)はX方向に、(c)はY方向に曲率をかけた曲面モジュールである。これらのモ

ジュールに対し、キセノン耐光性試験と温度サイクルと高温高湿試験を組み合わせた複合加速試験を行った。キセノン耐光試験の条件は放射照度 3sun, BPT85℃で1000時間行った。高温高湿試験は、温度 85℃、湿度 85%の条件で試験を行い、温度サイクル試験は 85℃に30分かけて昇温させ、85℃30分保持後、90分かけて-45℃まで降温、-45℃で30分保持の1サイクル3時間の試験を行った。キセノン耐光性試験と高温高湿試験は500時間ごと、温度サイクル試験は200サイクルごとにI-V,EL,PL測定を行った。

3. 実験結果
これまでにキセノン耐光性試験を1000時間行った。その結果、曲面モジュール(b),(c)で I_{sc} が約21%低下していることが確認できた。平面モジュールよりも曲面モジュールの方がランプとの距離が近いため、より劣化しやすいものと考えられる。

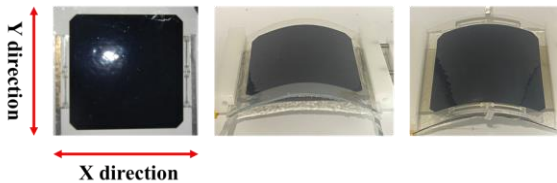


Figure 1: Fabricated back-contact solar cell module
(a) Flat module(16 cm) (b) X-direction(15cm) (c) Y-direction(15cm)

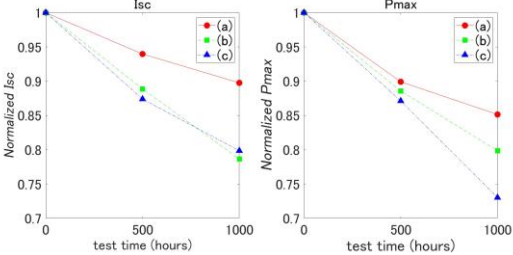


Figure 2: Change in parameters per module test time

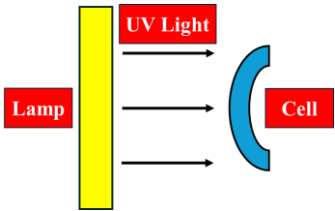


Figure 3: Xenon lightfastness test

封止材とカバーガラスを使用しない
曲面結晶 Si 太陽電池モジュールの浸水試験

Moisture penetration test of curved crystalline Si solar cell modules
without encapsulant and cover glass

北陸先端大 (M2) 永原 光倫, 新保 俊大朗, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介

JAIST, Mitsunori Nagahara, Shuntaro Shimpo, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2310118@jaist.ac.jp

日本における太陽光発電導入量は年々増加しているが、使用済み太陽電池モジュールの埋め立て廃棄による最終処分場のひっ迫が問題視されている。現行の太陽電池モジュールは、封止材により部材間が固着されており分離が難しく、分別や部材リサイクルに課題がある。また、重量が小さく、平面でない場所にも設置可能な太陽電池モジュールの開発も求められていることから、我々は封止材とカバーガラスを使用しない結晶 Si(c-Si)太陽電池モジュールの開発に取り組んでいる[1,2]。今回我々は、Alを使用したクランプを作製し、浸水試験を行ったので報告する。

Fig. 1 に封止材とガラスを使用しない結晶 Si 太陽電池モジュールの構造を示す。従来型の太陽電池モジュールの重量の大半を占めるカバーガラスを、高い透過率と耐久度を兼ね備えるポリカーボネートに置換することで軽量化・曲面化を図る。端部の O リングをクランプで固定することで太陽電池セルを水分浸入から保護する。

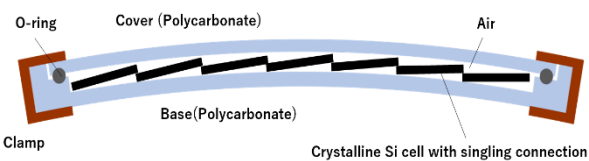


Fig. 1 Structure of a c-Si photovoltaic module without encapsulant and cover-glass.

Fig. 2 に 3D プリンターを用いて作製した試

作モジュールをクランプした様子を示す。フレームは分割型になっており、4 つのクランプをはめ込むことで、O リングとフロントカバーを固定した。フロントカバーはポリカーボネートの板を切り出し使用した。また、O リングはシリコンゴム製のものを使用した。試作モジュールの寸法は長辺 200 mm、短辺 100 mm、曲率半径~500 mm であった。水分浸入の有無の判断は、不可逆性検知シートにて行った。フレーム状のポリカーボネート製クランプを使用することで、点で押さえていたこれまでのクランプ[2]と比較し、水分浸入を抑止する能力が高まることを確認した。講演では、Al 製のフレームを用いてクランプし、浸水試験を行った結果についても報告する。

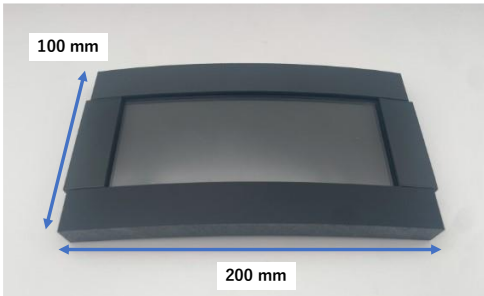


Fig. 2 Clamped prototype encapsulant-less c-Si photovoltaic module fabricated using a 3D printer

参考文献

[1] S. Shimpo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62, SK1039 (2023).
[2] 新保 他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 24p-12M-19 (2024).

曲面追従させた封止材を用いない 結晶 Si 太陽電池モジュールに対する加速試験の影響 (II)

Influence of aging test on curved crystalline Si photovoltaic modules without encapsulant (II)

新潟大工¹, 京セラ², オキツモ³,

北陸先端大⁴, 新潟大カーボンニュートラル研究センター⁵

○(M2) 山川 耀¹, 三上 癒太¹, 伊藤 一磨¹, 岡田 靖寛², 小柏 陽平², 高橋 宏明²,
木村 直史³, 新保 俊大朗⁴, 永原 光倫⁴, 大平 圭介⁴, 後藤 和泰^{1,5}, 増田 淳^{1,5}

Fac. Eng., Niigata Univ.¹, Kyocera Corp.², Okitsumo Inc.³, JAIST⁴, IRCNT, Niigata Univ.⁵

°Yo Yamakawa¹, Yuta Mikami¹, Kazuma Ito¹, Yasuhiro Okada², Yohei Ogashiwa²,

Hiroaki Takahashi², Naoshi Kimura³, Shuntaro Shimpō⁴, Mitsunori Nagahara⁴,

Keisuke Ohdaira⁴, Kazuhiro Gotoh^{1,5}, Atsushi Masuda^{1,5}

E-mail: f23084e@mail.cc.niigata-u.ac.jp

現在普及している結晶 Si 太陽電池モジュールの抱える問題点として、封止材に起因した劣化が生じることと廃棄時に部材ごとの分別が困難であることが挙げられる。これらの問題を回避できる封止材を用いないモジュールの研究・開発は重要な課題である。また、近年太陽電池の多用途展開を図るため建築物一体型太陽電池(BIPV)が注目されており、太陽電池の軽量性や曲面追従性が求められる。そのため軽量・曲面追従性を付与することで、封止材を用いない太陽電池モジュールの有用性をさらに向上できる。北陸先端大から報告されたセルを固定しないリサイクル性に優れた封止材を用いないモジュール[1]にシングリング（瓦積み）接続のセルストリングを使用することで、熱機械的負荷に対する信頼性が向上することを確認した[2]。これまでは、カバー・ベース材に強化ガラス・テフロンを用いていたが、本研究ではカバー・ベース材ともにポリカーボネート(PC)を用いて軽量・曲面追従性を付与したモジュールを試作した。本モジュールのさらなる信頼性向上の実現を目的とし、モジュールの湿熱、熱機械的負荷、UV 光に対する影響を観察・評価した。PC 材の光透過率は、UV 光を含む光照射 500 時間により顕著に低下したため、その抑止策も検討した。

30×30 mm² の p 型単結晶 Si 太陽電池セルを導電性ペーストによりシングリング接続し、封止材を用いないモジュールを複数作製した。カバー・ベース材には PC 材を使用しており、モジュールの曲率半径は約 3 m である。このモジュールに対して高温高湿(DH)試験と温度サイクル(TC)試験を実施し性能変化を検証した。また、UV 光の照射による光透過率低下の抑止を狙い、ポリウレタン樹脂と UV 吸収剤を PC 材にコーティングすることによる劣化防止効果も検証した。

DH 試験による太陽電池パラメータの変化を Fig. 1 に示す。DH 試験 3000 時間実施後も、性能低下は 1 割未満となった。またエレクトロルミネセンス像に顕著な変化はなくシングリング接続部も極めて安定であった。コーティング後の PC 材は UV 成分を含む 1000 時間の光照射試験後も 400 nm から 600 nm にかけての光透過率の低下が 5%未満におさまった。

本モジュールは熱機械的負荷に対する信頼性が高いこと、コーティングにより PC 材の劣化抑止が可能なことが示唆された。

[謝辞] 本研究は NEDO の委託により実施した。

[1] S. Shimpō *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SK1039 (2023).

[2] N. Imajo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SK1025 (2023).

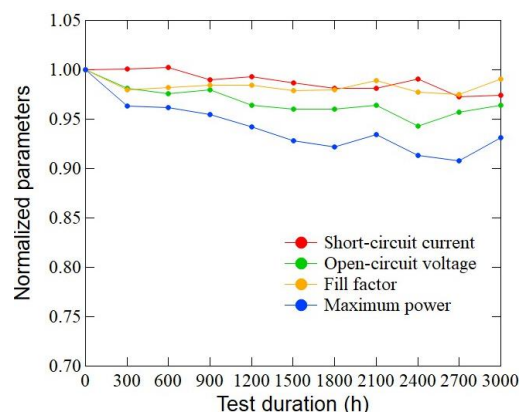


Fig. 1 Evolution of normalized photovoltaic parameters during damp heat test.

16 Amorphous and Microcrystalline Materials | Oral presentation : 16.3 Bulk, thin-film and other silicon-based solar cells

[20p-C32-1~11] 16.3 Bulk, thin-film and other silicon-based solar cells

[20p-C32-1]

Damp heat stability of the refractive index of Cat-CVD Si nitride films formed at a high deposition rate

○Keisuke Ohdaira¹, Huynh Thi Cam Tu¹ (1.JAIST)

[20p-C32-2]

Dependence of electrical properties of nanocrystalline silicon/silicon oxide composite films on composition

○Kaori Takagi¹, Asaki Arata², Yasuyoshi Kurokawa^{2,3}, Atsushi Masuda^{1,4}, Noritaka Usami^{2,3,5}, Kazuhiro Gotoh^{1,2,4} (1.Niigata Univ., 2.Nagoya Univ., 3.InFuS, Nagoya Univ., 4.IRCNT, Niigata Univ., 5.IMaSS, Nagoya Univ.)

[20p-C32-3]

Investigation of contact resistance of ultrathin nitride Si films with various compositions

○Yuhi Ito¹, Huynh Thi Cam Tu¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[20p-C32-4]

Crystalline Si solar cells featuring TiO_x hole/electron contacts

○Takuya Matsui^{1,2}, Shohei Fukaya^{1,2}, Shona McNab³, Hitoshi Sai¹, Kazuhiro Gotoh^{2,4}, Noritaka Usami², Ruy Sebastian Bonilla³ (1.AIST, 2.Nagoya Univ., 3.Oxford Univ., 4.Niigata Univ.)

[20p-C32-5]

Perovskite/Si tandem solar cells interconnected through a TiO_x thin layer

○Takuya Matsui¹, Calum McDonald¹, Hitoshi Sai¹ (1.AIST)

[20p-C32-6]

Crystal Silicon solar cell whose theoretical energy conversion efficiency is 70 percent

○Isamu Jonoshita¹ (1.personal participate)

[20p-C32-7]

Impact of microstructure of PEDOT:PSS on passivation of silicon interface

○(M1C)Kengo Yamanaka¹, Yasuyoshi Kurokawa^{2,3}, Masashi Kato¹, Tetsuo Soga¹, Shinya Kato¹ (1.Grad. Eng., Nagoya. Inst. Tech, 2.Grad. Eng., Nagoya Univ, 3.InFuS Nagoya Univ.)

[20p-C32-8]

Application of a Machine Learning Method, Random Forest, to the Deposition Conditions of Doped Amorphous Silicon Films

○CHENXI LI¹, Huynh Thi Cam Tu¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[20p-C32-9]

Performance of a Si solar cell with a SnO_x film as a hole selective layer

○Tu ThiCam Huynh¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[20p-C32-10]

Evaluation of the Interface between Low-Temperature Curing Electrode Paste and Transparent Conductive Oxide Film

○Takuya Minowa¹, Tappei Nishihara^{2,3}, Hyunju Lee^{1,3}, Ohshita Yoshio⁴, Kazuo Muramatsu⁵, Atsushi Ogura^{1,3} (1.Meiji Univ., 2.JASRI, 3.MREL, 4.Toyota Technological Inst., 5.NAMICS)

[20p-C32-11]

Evaluation of Stress around Electrodes of Crystalline Silicon Solar Cells under Temperature Change

○(M2)Koki Hasebe¹, Ryo Yokogawa^{1,4}, Kyotaro Nakamura², Yoshio Ohshita², Noboru Yamada³, Atsushi Ogura^{1,4} (1.Meiji Univ., 2.Toyota Tech. Inst., 3.Nagaoka Univ. of Tech., 4.Meiji Renewable Energy Laboratory)

高速堆積 Cat-CVD 窒化 Si 膜の湿熱環境での屈折率安定性

Damp heat stability of the refractive index of Cat-CVD Si nitride films

formed at a high deposition rate

北陸先端大 °大平 圭介, Huynh Thi Cam Tu

JAIST, °Keisuke Ohdaira, Huynh Thi Cam Tu

E-mail: ohdaira@jaist.ac.jp

建材一体型太陽光発電(BIPV)においては、モジュール発電性能のみならず、色調安定性も重要であり、セル表面に使用する反射防止膜の屈折率が、長期の屋外曝露でも大きく変化しないことが求められる。我々は、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)で堆積する窒化 Si (SiN_x)膜の湿熱(DH)環境での高い屈折率安定性を実証しており[1]、この膜をペロブスカイト/Si タンデムセルに利用する検討も行っている[2]。後者の場合には、ペロブスカイト層に熱的劣化を与えないよう、 SiN_x 膜堆積の高速化が求められる。そこで今回、堆積速度を高めて形成した SiN_x 膜の屈折率安定性について調査を行ったので報告する。

Cat-CVD 装置で、鏡面研磨結晶 Si 基板上に膜厚~100 nm の SiN_x 膜の堆積を行った。触媒体温度を~1800 °C、 NH_3 流量を 20 sccm に固定し、 H_2 流量を 100–450 sccm、 SiH_4 流量を 16–25 sccm、圧力を 15–60 Pa の間で変化させ、波長 640 nm での屈折率が~2.0 となる SiN_x 膜の堆積速度を、最大~60 nm/min まで高めた。すべての条件で、サーモシールで計測した到達実基板温度は~100 °C であった。作製した試料は、85 °C、湿度 85%RH で DH 試験を行った。試料はラミネートせず、膜そのものを DH 環境に曝露した。分光エリブソメトリーで屈折率を、X 線反射率(XRR)で膜密度を、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)で膜の結合状態を評価した。

図 1 に、 SiN_x 膜の屈折率の DH 試験時間依存性を示す。堆積速度 21 nm/min で形成した SiN_x の結果も比較のため示している[1]。堆積速度を 60 nm/min まで高めた場合でも、低速堆積時と同様の高い屈折率安定性を示しており、DH 試験 2000 h 後でも初期値からの屈折率変化は

1%未満に抑えられている。この結果は、高い DH 耐性を有する SiN_x の生産性向上のみならず、ペロブスカイト膜への熱損傷抑制にもつながると期待される。

謝辞：本研究は、NEDO の委託により実施した。

参考文献:[1] H. T. C. Tu and K. Ohdaira, Jpn. J. Appl. Phys. 63, 01SP25 (2024), [2] H. T. C. Tu et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, 121002 (2022).

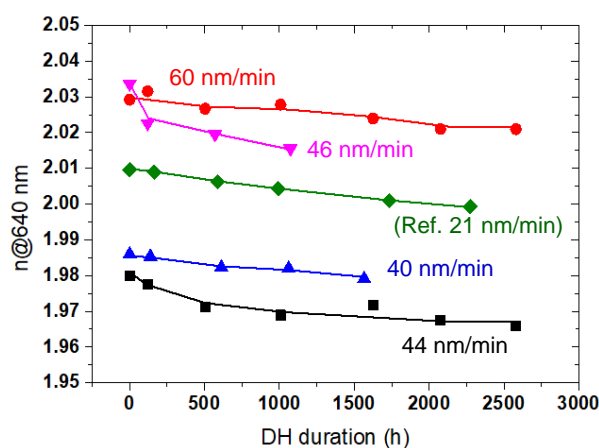


Fig. 1 Refractive index of Cat-CVD SiN_x films deposited at various deposition rates as a function of DH duration.

ナノ結晶シリコン/酸化シリコン複合膜の電気的特性の組成依存性

Dependence of electrical properties of nanocrystalline silicon/silicon oxide composite films on composition

新潟大自然研¹, 名大院工², 名大未来機構³, 新潟大 IRCNT⁴, 名大未材研⁵,
高木 香¹, 荒田 朝基², 黒川 康良^{2,3}, 増田 淳^{1,4}, 宇佐美 徳隆^{2,3,5}, 後藤 和泰^{1,2,4}
Grad. Sch. Sci. Technol., Niigata Univ.¹, Grad. Sch. Engr., Nagoya Univ.², InFuS, Nagoya Univ.³,
IRCNT, Niigata Univ.⁴, IMASS, Nagoya Univ.⁵, Kaori Takagi¹, Asaki Arata²,
Yasuyoshi Kurokawa^{2,3}, Atsushi Masuda^{1,4}, Noritaka Usami^{2,3,5}, Kazuhiro Gotoh^{1,2,4}
E-mail: f24c074b@mail.cc.niigata-u.ac.jp

【はじめに】

近年、極薄の酸化シリコンを保護膜とした結晶シリコン (c-Si) 太陽電池が、26.0%という高い変換効率を達成した[1]。厚いシリコン酸化物 (SiO_x) によるキャリア輸送経路の開発は、さらなる高い性能と信頼性のデバイスの実現に向けて重要である。我々は、ナノ結晶シリコン (nc-Si) を SiO_x 膜に埋め込む複合構造を提案し、NATURE contact (NAnocrystalline Transport path in Ultra-thin dielectrics for REinforced passivating contact) と名付けた[2]。その NATURE contact の電気特性は各層のシリコンと酸素の組成比を制御することで調整可能と考えられるが、膜組成が電気特性に及ぼす影響は十分に理解されていない。本研究では、NATURE contact の元素組成が電気特性に与える影響を検討した。

【実験方法】

試料は、プラズマ援用化学気相堆積法で Si 基板上に作製した。まず、SiH₄ と CO₂ ガスの流量 ($f = [\text{CO}_2]/([\text{CO}_2]+[\text{SiH}_4])$) を調整して 3 層構造を堆積した。[SiH₄] と [CO₂] は、それぞれ SiH₄ と CO₂ の流量である。次に、n 型水素化アモルファスシリコン (n-a-Si:H) を堆積した後、750 °C、30 分間の熱処理により、3 層構造中に nc-Si を形成して NATURE contact を作製し、n-a-Si:H を n 型多結晶シリコン (n-poly-Si) に変化させた。組成はオージェ電子分光 (AES) により評価した。表面から Si 基板まで Ar スパッタし、AES を用いて各深さ位置において元素分析を行った。その際、Auger 電子エネルギーは、0~1700 eV の範囲で調査した。Al 電極を堆積した後、電流-電圧 (I - V) の測定を行った。試料の概略図を図 1 の挿入図として示す。

【結果と考察】

図 1 は、異なる酸素濃度 (C_0) における NATURE contact の I - V 特性を示している。AES から、 f の増加により C_0 が増加し、nc-Si 層には数 at.% の酸素が含まれていることが分かった。図 1 より、 C_0 の低下にともない、電流が増加している。すなわち、nc-Si 層の酸素濃度の上昇により、その導電性が低下することを意味している。この導電性の低下は、NATURE contact 内の nc-Si 密度の減少とアモルファス酸化シリコンの領域の増加に由来した NATURE contact の抵抗率の増加によるものと考えられる。以上から、NATURE contact の C_0 を調整することでその電気的特性を変化させ、デバイスの性能を制御できる可能性が示された。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP20K15127, JP24K08243 の助成を受けたものです。

【参考文献】

- [1] A. Richter *et al.*, Nat. Energy **6** (2021) 429-438.
[2] R. Tsubata *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. **5** (2022) 1820-1827.

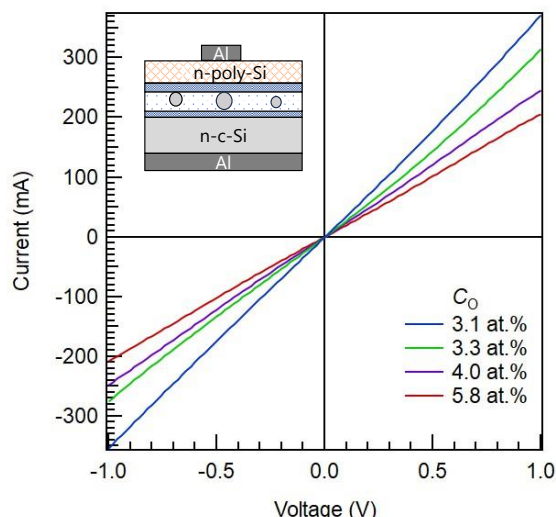


Figure 1: I - V characteristics of the NATURE contact with different oxygen concentrations (C_0). The inset represents the schematic of the sample.

組成を変化させた極薄窒化 Si 膜の接触抵抗の調査

Investigation of contact resistance of ultrathin nitride Si films with various compositions

北陸先端大 ◯伊藤 雄飛, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介

JAIST ◯Yuhi Ito, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2310011@jaist.ac.jp

【緒言】我々は近年、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)法で堆積した極薄窒化 Si (SiN_x)膜を用いたパッシベーションコンタクト(tunnel nitride passivated contact: TNPCon)を開発している[1, 2]。これまでに、N-rich な極薄 SiN_x 膜を用いることによりパッシベーション性能を向上できることを明らかにしたが[3]、極薄 SiN_x 膜の組成によるバンドギャップの変化が電子のトンネル伝導性にも影響を及ぼすと考えられる。そこで、本研究では、組成を変化させた極薄 Si 膜の接触抵抗について評価を行った。

【実験】鏡面研磨、厚さ 280 μm 、抵抗率 1-5 Ωcm の n 型 (100)FZ-Si ウェーハを 20 mm 角に劈開した。RCA 洗浄後、1 wt%HF 溶液に 1 分間浸漬することでより自然酸化膜を除去した。その後、c-Si 基板を速やかに SiN_x 用 Cat-CVD チャンバー内に搬入し、基板の片面に膜厚 0-3 nm の極薄 SiN_x 膜を堆積した。堆積時の SiH_4 流量を 1-5.5 sccm の範囲で変化させ、組成の制御を行った。その後、約 30 nm の n 型非晶質 Si (n-a-Si)膜を Cat-CVD で堆積し、 N_2 雰囲気での 850 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間のアニールにより、パッシベーションコンタクトを活性化させた。ハードマスクを用いて 1-3 mm 間隔の Ti/Ag 電極を蒸着し、電極の幅が 1 cm になるように試料を劈開した。各電極間の電流-電圧(I - V)特性を半導体パラメータアナライザで測定した。得られた結果をもとに transmission line model (TLM)法により接触抵抗を求めた。Table 1 および 2 に SiN_x 膜と n-a-Si 膜の製膜条件を示す。

Table 1 Conditions of SiN_x deposition

T_{sub} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{cat} ($^{\circ}\text{C}$)	Time (s)	Pressure (Pa)	Gas flow rate (sccm)	
				SiH_4	NH_3
100	1800	0-70	5.0	1-5.5	250

Table 2 Conditions of n-a-Si deposition

T_{sub} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{cat} ($^{\circ}\text{C}$)	Time (s)	Pressure (Pa)	Gas flow rate (sccm)	
				SiH_4	He- diluted 2.29% PH_3
250	1800	175	2.44	7.4	5.0

【結果・考察】図 1 に SiH_4 流量 3.0 sccm で堆積した膜厚 2.2 nm の SiN_x を有する TNPCon 試料の I - V 測定から得られた抵抗値と電極間距離の関係を示す。電極間を広げていくことで徐々に抵抗値が上昇する傾向が確認できる。緑色の線はフィッティングにより得られた直線で、これより接触抵抗を計算した。図 2 に異なる SiH_4 流量で製膜した SiN_x 膜を有する TNPCon 試料の接触抵抗の SiN_x 厚依存性を示す。ほぼすべての組成において、急激に接触抵抗が増加する点が見られ、この臨界膜厚より薄い SiN_x 膜ではトンネル伝導が行われていることが示唆される。また、組成に応じて臨界膜厚が変化しており、 SiH_4 流量が大きい方が、臨界膜厚が増大している。発表では、パッシベーション性能と合わせた評価について報告する予定である。

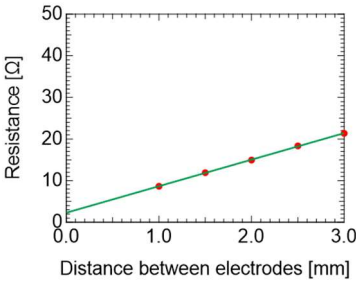


Fig. 1 Resistance of a TNPCon sample as a function of distance between electrodes. (SiH_4 : 3.0 sccm, Thickness: 2.2 nm)

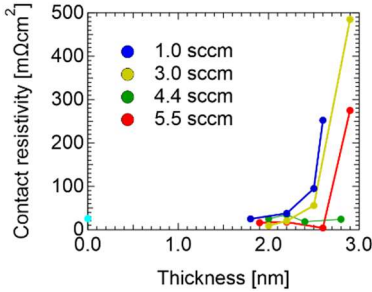


Fig. 2. Contact resistance of TNPCon samples as a function of SiN_x thickness.

【参考文献】

[1] H. Song et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 08RB03 (2018), [2] Y. Wen et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SBBF09 (2021), [3] 伊藤 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-P05-5 (2024).

酸化チタンを正孔・電子コンタクトに用いた結晶シリコン太陽電池

Crystalline Si solar cells featuring TiO_x hole/electron contacts

産総研¹、名大²、Oxford Univ.³、新潟大⁴ ○松井 卓矢^{1,2}、深谷 昌平^{1,2}、Shona McNab³、

齋 均¹、後藤 和泰^{2,4}、宇佐美 徳隆²、Ruy Sebastian Bonilla³

AIST¹、Nagoya Univ.²、Oxford Univ.³、Niigata Univ.⁴ ○Takuya Matsui,^{1,2} Shohei Fukaya,^{1,2}

Shona McNab,³ Hitoshi Sai,¹ Kazuhiro Gotoh,^{2,4} Noritaka Usami,² Ruy Sebastian Bonilla³

E-mail: t-matsui@aist.go.jp

【はじめに】高効率な結晶シリコン太陽電池を作製する新技術として金属酸化物等を用いたキャリア選択性パッシベーションコンタクト (Carrier Selective Passivating Contact) が注目されている。我々はこれまでに、ALD 法で製膜した酸化チタン (TiO_x) 薄膜が結晶シリコンから取り出すキャリアの選択性を制御できることを見出し、 TiO_x の正孔・電子コンタクトとしての性能を評価してきた[1,2]。今回は、結晶シリコン太陽電池の表裏に TiO_x を形成したドーパントフリーかつ同一材料を正・負極のコンタクトに用いたセルの実証を試みた。また、 TiO_x が両極性の材料として振る舞うメカニズムについて調査した。

【実験】 n -Si 基板の洗浄と希フッ酸処理を行った後、基板を ALD 製膜室に導入し、正孔選択性 TiO_x ($\text{TiO}_x(\text{h})$) または電子選択性 TiO_x ($\text{TiO}_x(\text{e})$) を n -Si 基板の片面に製膜した。その後、基板を反転させ、反対の極性の TiO_x を同じ ALD 装置で製膜した。ここで、 $\text{TiO}_x(\text{h})$ と $\text{TiO}_x(\text{e})$ の製膜にはそれぞれ TTIP と TDMAT のチタン前駆体原料を使用し、酸素源には同じ H_2O を使用した。 $\text{TiO}_x(\text{h})$ と $\text{TiO}_x(\text{e})$ 上にそれぞれ正極 (ITO/Ag-grid) と負極 (LiF/Al) を形成し、セルを作製した (Fig. 1)。 n -Si/ TiO_x 界面の評価には X 線光電子分光 (XPS) を用いた。

【結果】Fig. 1 に作製した太陽電池の構造と電流電圧特性を示す。結晶シリコンの両面に TiO_x を配置した太陽電池構造で変換効率 17.8% のデバイス動作を実証した。セルの表裏面に使用した n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{h})$ と n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{e})$ 界面について XPS 測定をおこない、Si 2p コアレベルのスペクトルを比較した結果、 n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{e})$ に対して n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{h})$ のピーク位置は約 0.45 eV 低エネルギー側にシフトしていることが観測された (Fig. 2)。これは、 n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{h})$ 界面に内包する負の固定負電荷の存在により、 n -Si のフェルミ準位が深いエネルギーにシフトしている (すなわち n 型から p 型に反転している) ことを示している。当日は ALD と XPS を交互に繰り返した *in-situ* 評価の結果を交え、 TiO_x の成長やポスト処理に伴う Si/ TiO_x 界面状態の変化について議論する。

[1] T. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 12782 (2022).

[2] S. Fukaya *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SK1019 (2023).

【謝辞】本研究は NEDO 委託のもと実施した。XPS 測定は産総研 NPF で実施した。

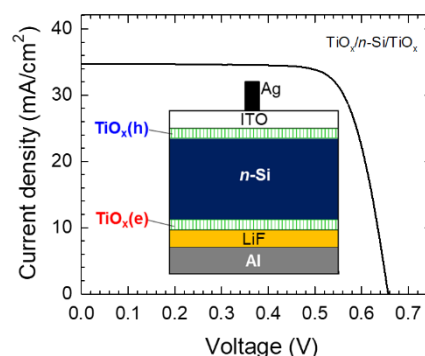


Fig. 1. Schematic device structure and J-V curve of a symmetrically TiO_x contacted Si solar cell. Double-sided planar n -Si was used.

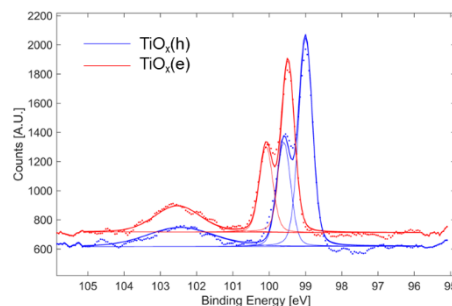


Fig. 2. XPS Si 2p spectra measured on n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{h})$ (blue) and n -Si/ $\text{TiO}_x(\text{e})$ (red) samples. Thickness of the TiO_x layers is about 5 nm.

酸化チタン薄膜を介して接合した ペロブスカイト／結晶シリコンタンデム太陽電池

Perovskite/Si tandem solar cells interconnected through a TiO_x thin layer

産総研¹ ○松井 卓矢¹, Calum McDonald¹, 齋 均¹

AIST ○Takuya Matsui, Calum McDonald, Hitoshi Sai

E-mail: t-matsui@aist.go.jp

【はじめに】ペロブスカイト／結晶シリコン太陽電池は近年性能が躍進し注目を集めている。しかし、タンデム太陽電池は多層構造から構成され、単接合太陽電池に比べて変換効率が上がる代償としてコストが増える課題がある。今回、これまで開発してきた正孔選択性の酸化チタン (TiO_x) 薄膜[1]を介してペロブスカイトトップセルと結晶 Si ウェーハを直接接合する技術を開発し、タンデム太陽電池の製造プロセス低減を図った。

【実験】Fig. 1 に作製した太陽電池構造を示す。ボトムセルの作製には n -Si(100)を使用し、裏面はランダムテクスチャを形成した後、ヘテロ接合型の電子コンタクトを形成した。受光側の n -Si 表面に厚さ 5 nm の TiO_x を ALD で製膜し、その後、ペロブスカイトトップセル構成層 (n - i - p 層)、ITO 層、Ag グリッド電極、 MgF_2 反射防止層の順に形成した。

【結果】Fig. 2 に開発した新規タンデム太陽電池と a -Si:H/ c -Si ヘテロ接合構造をボトムセルに用いた参照タンデム太陽電池の電流電圧特性を示す。参照タンデム太陽電池では結晶 Si 表面からパッシベーション層、正孔輸送層、再結合層の 3 層が積層されているのに対し、新規タンデム太陽電池では TiO_x の 1 層のみで上記の 3 つの機能を同時に担うことができる。しかし、得られた V_{oc} (~1.70 V) は参照タンデム太陽電池 ($V_{oc}=1.88$ V) に比べて顕著に低い。この課題解決に向けて検討した結果、 TiO_x 層表面を同じ ALD で製膜可能な TiN_y 層でキャップすることで V_{oc} は平均で 75 mV 改善し、これまでに 23.9% の変換効率 ($J_{sc}=17.7$ mA cm^{-2} , $V_{oc}=1.791$ V, $FF=0.752$, $\text{area}=1$ cm^2) を得た。これは、参照タンデム太陽電池 (24.4%) に匹敵する性能である。本研究で開発した技術により、量産型結晶シリコン太陽電池 (PERC 型等) で用いられている AlO_x や SiN_x などの絶縁性パッシベーション層を半導体的な TiO_x 層に置換えることで、量産型結晶シリコン太陽電池をボトムセルに用いた低コストタンデム太陽電池の実現につながる事が期待される。

[1] T. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 49777 (2020).

【謝辞】本研究は NEDO 委託のもと実施した。

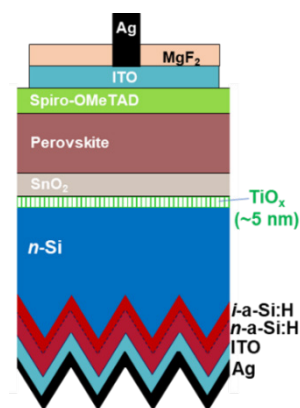


Fig. 1. Schematic illustration of a perovskite/Si tandem solar cell made by monolithic interconnection through a TiO_x thin layer.

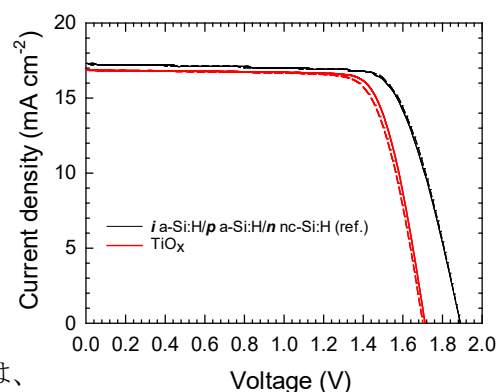


Fig. 2. Illuminated J-V curves of the tandem solar cells featuring TiO_x monolayer (red) and i -a-Si:H/ p -a-Si:H/ n -nc-Si:H triple layers (black) at the top and bottom cell interface. Solid and dashed lines represent the J-V curves measured with forward and backward scans, respectively.

理論的エネルギー変換効率 70% の結晶シリコン太陽電池

Crystal Silicon solar cell whose theoretical energy conversion efficiency is 70%

城之下 勇

Isamu Jonoshita

E-mail: jonoshita_isamu@ybb.ne.jp

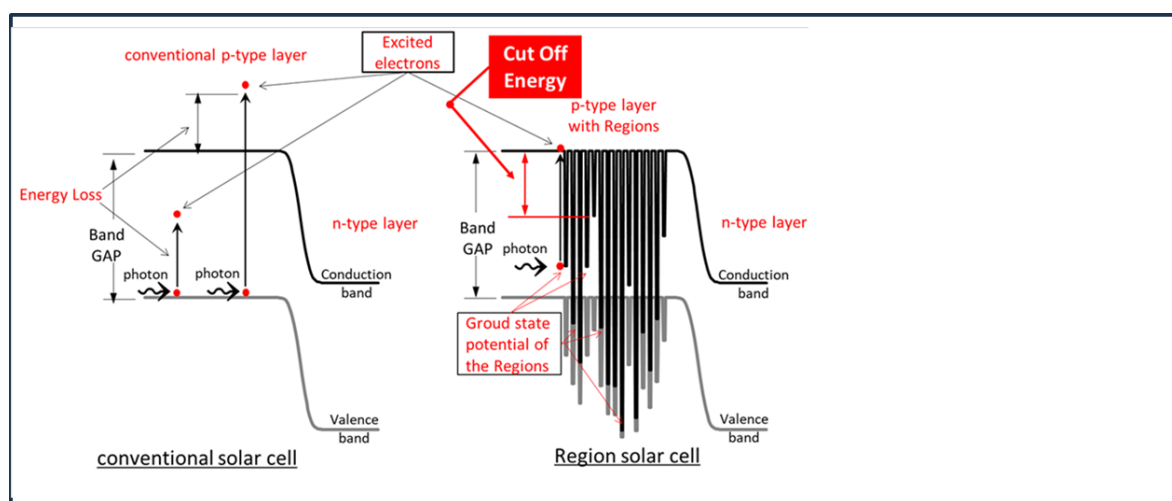
従来の結晶シリコン型太陽電池においては、通過損失、熱損失により光のエネルギー吸収は大きく制限され、実際のエネルギー変換効率はもとより、その理論値も 30% 程度と大きくならない。

今回のプレゼンターによる過去の発表では、nm スケールのドーパントリッチな領域（発表では **Region** と呼称）による光の共鳴吸収により、このエネルギー吸収率は大きく改善できることを示した。

しかし、これらの損失を改善しエネルギー吸収効率を向上させ、出力電流を向上させても、詳細釣り合いの原理により、出力電圧の向上は望めず、結果として太陽電池の出力となる電力 ($P = I \times V$) は制限され、結果として、エネルギー変換効率は、(90%といわれるエネルギー吸収率に比して) 40%程度と小さくなってしまう。

上記は、過去の本学会におけるプレゼンテーションにおいて述べたが、今回の発表においては、参考文献の著者であるプレゼンターがこの文献にて示した方法について紹介し、その方法により理論的エネルギー変換効率 70%以上となると結論付けた計算方法について説明する。

(申し訳ない、諸般の事情によりその方法についてこの場では明らかにできませんが、参考文献には明記してあります。また、9月の本発表の際には明らかにできます。ただ、それほど特別な方法ではなく、ある意味一般的な方法です。)



参考文献:

jonoshita I, *Energy conversion efficiency and its improving methods for “Region” Solar cell.* Energy Sci Eng. 2024; doi:10.1002/ese3.1817

シリコン界面のパッシベーションに及ぼす PEDOT:PSS の微細構造の影響

Impact of microstructure of PEDOT:PSS on passivation of silicon interface



名工大院工¹, 名大院工², 名大未材研³

○(M1C)山中 健吾¹, 黒川 康良^{2,3}, 加藤 正史¹, 曾我 哲夫¹, 加藤 慎也¹

Grad. Eng., Nagoya. Inst. Tech.¹, Grad. Eng., Nagoya Univ.², InFuS Nagoya Univ.³

°(M1C)Kengo Yamanaka¹, Yasuyoshi Kurokawa^{2,3}, Masashi Kato¹, Tetsuo Soga¹, Shinya Kato¹

E-mail: cmj13188@nitech.jp

1. はじめに

結晶シリコン太陽電池の作製プロセスは、p-n 接合と反射防止コーティングの形成に高真空・高温プロセスを採用することが多く、それによりプロセスコストが増加している。これを考慮して、本研究では、p-n 接合と反射防止コーティングを非真空・低温下で形成するために、低屈折率の PEDOT:PSS に焦点を当てた。従来の PEDOT:PSS (PH1000) は高い導電性を備えているが、PEDOT:PSS を使用した Si ヘテロ接合 (SHJ) 太陽電池は、水素化アモルファスシリコンを使用した従来の SHJ 太陽電池と比較して性能が低いことが報告されている。PSS 薄膜がシリコン界面に対して優れたパッシベーション効果を持つという先行研究^[1]から、この研究では PEDOT:PSS の PSS 含有量が少数キャリア寿命に与える影響を調査した。

2. 実験方法

二種類の PEDOT:PSS (PH1000, G1) と PSS 溶液にエチレングリコールを 10% の割合で混合し、そこに少量の Triton を加えて、撪拌子を用いて室温、500 rpm で約 24 時間撪拌した。その後、フッ酸によって酸化膜を除去したシリコン基板 (n 型, 260~300 μm, 1-5 Ω・cm) 上にスピコート法によって PEDOT:PSS 膜および PSS 薄膜を形成し、μ-PCD 法を用いて少数キャリアライフタイムの測定をした。

3. 実験結果及び考察

Table 1 に各種試料の少数キャリア寿命の測定結果を示す。PEDOT:PSS 薄膜を基板上に形成することでライフタイムが向上した。また、PEDOT:PSS の構造が異なる G1 を用いた試料で、従来の PH1000 よりも高いパッシベーション効果が得られることがわかった。当日は太陽電池特性も併せて報告を行う。

Table 1. Minority carrier lifetime of bare Si and Si wafers coated with PEDOT:PSS (PH1000, G1) and only PSS.

	Si	PH1000	G1	Only PSS
Lifetime (μs)	6.365	333.4	412.6	730.25

4. まとめ

PEDOT:PSS 中の PSS を増加させ PEDOT:PSS の構造を変えることで、シリコン表面のキャリアライフタイムを増加させることができた。

【謝辞】 PEDOT:PSS は株式会社信越ポリマーよりご提供いただいた。

【参考文献】 [1] J. Chen *et al.* Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 083904.

Application of a Machine Learning Method, Random Forest, to the Deposition Conditions of Doped Amorphous Silicon Films

JAIST. ° (M2) Chenxi Li, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2310181@jaist.ac.jp

I. Introduction

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films have been widely applied in the fields of devices, particularly in solar cells, due to their cost-effectiveness and ease of large area deposition. Conventional methods require numerous experiments to find relationships between conditions and results, which is not only time-consuming, but also makes it challenging to find optimal parameters with the mount of variables involved [1,2]. The Random Forest (RF) algorithm in the ORANGE open-source data mining tool is pioneering research for the prediction of experimental conditions. The goal of our work is to achieve high conductivity in a-Si:H [3]. In this study, we applied RF in ORANGE to the prediction of the properties of doped a-Si:H deposited by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD).

II. Experimental methods

Soda lime glass substrates were cleaned with acetone and ethanol, and then doped a-Si:H films were deposited by Cat-CVD under the guidance of RF and Python programming. This was followed by vacuum evaporation with Al-coplanar electrodes for conductivity measurements. Thickness of the doped a-Si:H films was measured by spectroscopic ellipsometry using the Tauc-Lorentz model simulation, and conductivity was measured using a semiconductor parameter analyzer. The conductivity model was divided into training and conjecture processes. To enhance the prediction model, k-fold cross-validation and Spearman correlations (SC) were used as validate method and weights. For training, the database was divided into 10 smaller subsets (k-fold = 10). Each subset was used once as validation data while the remaining subsets served as training data. This process was repeated 10 times. The model achieving a better mean absolute percentage error (MAPE) was considered as a test model and the conjecture file was introduced for prediction. It is important to note that when predicting the conductivity, the thickness

was predicted by the thickness model and used as a new feature, requiring the conductivity model to undergo the training process twice. Additionally, SC were applied to measure the monotonic relationship, enhancing the model's predictive ability. The predicted values from the test model were compared with future experimental values to calculate mean square error (MSE), proving the accuracy of the test model.

III. Results and Discussion

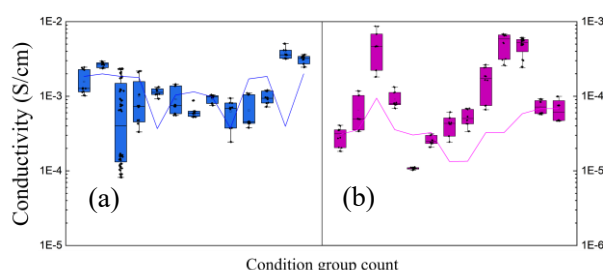


Fig. 1 Box plots and the prediction lines for the conductivity of (a) n-a-Si:H and (b) p-a-Si:H.

Figure 1 shows the predicting results of the conductivity of n- and p-a-Si:H films alongside their experiment results. For n-a-Si:H, the MSE and prediction error is around 1.37 and 7.7×10^{-4} S/cm (results $> 1 \times 10^{-3}$ S/cm). For p-a-Si:H, the MSE and prediction error is around 45.06 and 1.3×10^{-4} S/cm (results $> 1 \times 10^{-4}$ S/cm). Although the error of p-type is relatively not ideal, it still demonstrates a good prediction trend. Using the prediction model, it is feasible to predict the experimental conditions for higher conductivity, and this pioneering research offers significant potential for future improvement.

IV. References

- [1] Z. Song et al., Jpn J. Appl. Phys. 61, SB1012 (2022).
- [2] 李 晨熙 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 22p-P03-25 (2024).
- [3] Y. Xiao et al., WIREs Data Mining and Knowledge Discovery, 1, 80 (2011).

正孔選択層として SnO_x を用いた Si 太陽電池の性能

Performance of a Si solar cell with a SnO_x film as a hole selective layer

北陸先端大, °Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介

JAIST, °Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

E-mail: tu-huynh@jaist.ac.jp

ドーパントフリーのワイドバンドギャップ金属酸化物は、製膜時に有毒ガスを使用しない材料であり、導電率が非常に高い[1]。これらの材料は吸収係数が比較的小さいため、高濃度にドーパされた n⁺/p⁺非晶質 Si (a-Si)膜で問題となる寄生吸収損失を大幅に低減できる。特に SnO_x は、Sn の酸化状態を制御することで、異なる導電型及びバンドギャップを有する材料が得られ[2]、結晶 Si (c-Si)太陽電池のキャリア選択層として応用できる有望な材料である。これまで、我々はセラミック酸化スズ II のスパッタターゲットを用いて堆積した SnO_x 薄膜の光学的及び電気的特性を報告した[3]。本研究では、正孔選択層として SnO_x 膜を用いた Si ヘテロ接合(SHJ)太陽電池の性能を報告する。

フッ酸と過酸化水素水で洗浄した鏡面研磨された n 型 c-Si (100)ウェハの両面に触媒化学気相堆積(Cat-CVD)で 10 nm 厚のノンドーパ非晶質 Si (i-a-Si)膜を堆積した。基板をスパッタチャンバーに導入し、セラミック SnO ターゲットを用いて SnO_x を製膜した。高純度 Ar ガス又は O₂ ガスを添加した Ar ガスをスパッタチャンバーに導入し、SnO_x 膜を堆積した。Si 基板の裏面に Cat-CVD で n 型 a-Si を堆積した後、試料の両面に ITO をスパッタし、フィンガー形状の Ag 電極を蒸着した。太陽電池の性能をソーラーシミュレーターで評価した。

図 1 にシート抵抗は $\sim 1.6 \times 10^3$ 及び $\sim 1.4 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ の SnO_x で作製された太陽電池の電流密度-電圧 (*J-V*)特性を示す。SnO_x 膜のシート抵抗の増加により、太陽電池の FF が大幅に減少することを観察した。図 2 に厚さ 15 nm と 45 nm の SnO_x 膜を用いた SHJ 太陽電池の *J-V* 特性を示す。SnO_x を薄くすると、太陽電池の性能、特に *V*_{oc} と FF が向上した。SnO_x 膜のシート抵抗は $\sim 3 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ に制御されたため、FF の向上は SnO_x と電極の接触抵抗の減少によるものと考えられた。

References: [1] S. Acharyya et al., *Surfaces and Interfaces* **28**, 101687 (2022). [2] S. H. Han et al., *ACS Omega* **7**, 1232 (2022). [3] H. T. C. Tu 他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-12-4 (2024)

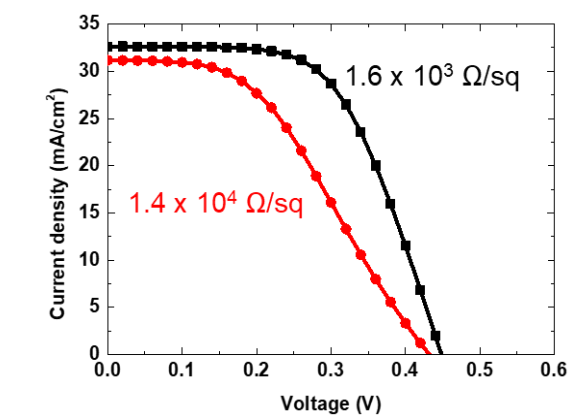


Fig. 1. *J-V* characteristics of SHJ solar cells with 15-nm-thick SnO_x film with different sheet resistances.

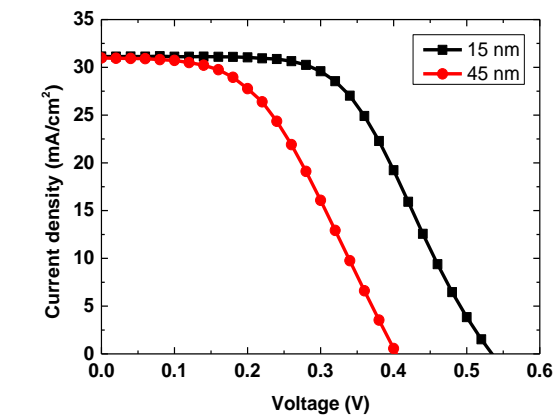


Fig. 2. *J-V* characteristics of SHJ solar cells with 15- and 45-nm-thick SnO_x film as hole transport layers.

低温硬化型電極ペーストと透明導電膜の界面評価

Evaluation of the Interface between Low-Temperature Curing Electrode Paste and Transparent Conductive Oxide Film

○箕輪 卓哉¹, 西原 達平^{2,3}, Lee Hyunju^{1,3}, 大下 祥雄⁴, 村松 和郎⁵, 小椋 厚志^{1,3}
(1.明治大理工, 2.JASRI, 3.明治大 MREL, 4.豊田工大, 5.ナミックス)

○T. Minowa¹, T. Nishihara^{2,3}, H. Lee^{1,3}, Y. Ohshita⁴, K. Muramatsu⁵, and A. Ogura^{1,3}

(1. School of Science and Technology, Meiji University, 2. JASRI, 3. MREL, 4. Toyota Technological Institute, 5. NAMICS Corp.)

E-mail: ce231071@meiji.ac.jp

[背景] 現在、シリコンヘテロ接合(SHJ)太陽電池の電極ペーストとして、Ag (銀)を主成分とするペーストが用いられている。しかし、太陽電池の普及に伴い Ag の消費量が増加することが予測され、コストや環境負荷の観点から消費量削減が強く望まれている。そこで我々は SHJ 構造に適した低温硬化型電極ペーストとして、Ag でコーティングされた Cu (銅)粒子を従来の Ag 粉に混入した新たな電極ペースト材料(Ag コート Cu ペースト)の開発を進めている。前回の第 84 回秋季応用物理学会では、Ag の価数状態が金属粒子同士の融着性を決定づける要因であり、電気抵抗率に大きな影響を与えることを報告した[1]。また、透明導電酸化膜(TCO: Transparent Conductive Oxide)として IWO (W-doped In₂O₃)を用いた場合、電極/IWO 界面における IWO の O(酸素)原子による電極の金属原子の価数状態の変化を明らかにした。そのため、TCO の種類により電極の界面近傍の化学状態が左右され、導電性に影響を与えると考えられる。そこで本発表では、様々な TCO との電気的相性を明確にすることを目的に、太陽電池用 TCO として代表的な ITO (Sn-doped In₂O₃)、IWO に加え、希少鉱物である In を使用しない次世代透明導電膜の AZO (Al-doped ZnO)の 3 種について、Ag コート Cu ペーストとのコンタクト抵抗の評価結果について報告する。また、コンタクト抵抗に影響を与える界面におけるバンド構造を評価するために、従来の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)の数倍の検出深さを有し、より実デバイスに近い状態で評価可能な HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いたバンドオフセットの測定結果も併せて報告する。

[実験方法] 測定試料には、電極/TCO/Si-Sub. 構造を用いた。Si 上に IWO (W: 1wt%)、ITO (Sn: 10wt%)、AZO (Al: 2wt%)をそれぞれ 100 nm 成膜し、その上に電極をスクリーン印刷法により形成した。その後、200℃、30 min で焼結した。電極ペーストには従来の Ag ペースト及び Ag コート Cu ペーストの 2 種類を用いた。また、TCO の標準試料として、電極を形成せず、熱処理のみを行った IWO、ITO、AZO も用意した。固有コンタクト抵抗は TLM 法を用いて測定した。また、バンドオフセットは HAXPES を用いて評価した。放射光施設 SPring-8 における BL46XU にて実施し、励起 X 線には 7.94 keV を用いた。測定結果のエネルギー補正は校正試料である Au 膜のフェルミ端(Fermi edge)を用いて行った。

[実験結果] Fig. 1 に固有コンタクト抵抗の測定結果を示す。TCO が IWO 及び ITO の場合、Ag ペースト、Ag コート Cu ペースト共に低抵抗であることが分かる。一方、AZO を用いた場合は Ag ペーストの固有コンタクト抵抗は大きく増加している。しかし、Ag コート Cu ペーストの固有コンタクト抵抗は、増加はするものの Ag ペーストと比較して増加量が抑えられている。従って、省資源 TCO である AZO を用いる場合、電気特性的観点から Ag コート Cu ペーストは従来の Ag ペーストよりも優れていると考えられる。次に Fig. 2 に代表として IWO の価電子帯上端(VBM)及び Ag コート Cu ペースト/IWO のバンドオフセットの評価結果を示す。他材料の結果も比較し、バンドオフセットと固有コンタクト抵抗に相関があることが明らかとなった。

[謝辞]本研究の一部は NEDO の助成を受けて行われた。また、放射光実験は財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)の承認を得て、SPring-8 の BL46XU にて実施された(課題番号: 2023B2018、2024A1797)。

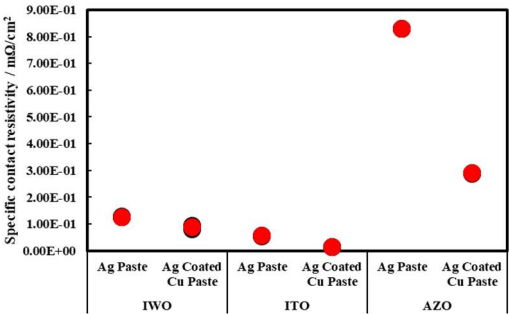


Fig. 1 Specific contact resistance at the Paste/TCO interface.

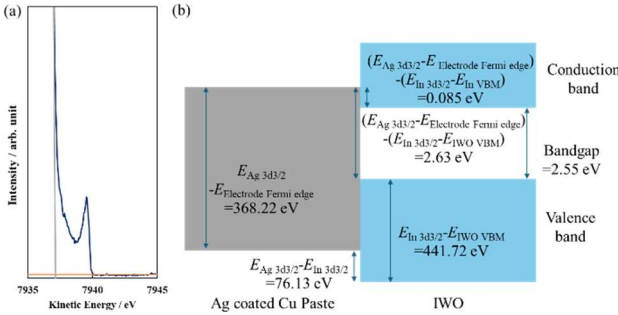


Fig. 2 (a) VBM of IWO and (b)band offset evaluation.

[1] 箕輪 卓哉 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 25a-12J-3, (2023).

結晶シリコン太陽電池における電極周辺応力の温度依存評価(Ⅱ) Evaluation of Stress around Electrodes of Crystalline Silicon Solar Cells under Temperature Change

○長谷部 光紀¹, 横川 凌^{1,4}, 中村 京太郎², 大下 祥雄², 山田 昇³,
小椋 厚志^{1,4}

(1. 明治大理工, 2. 豊田工大, 3. 長岡技科大, 4. 明大 MREL)

○K. Hasebe¹, R. Yokogawa^{1,4}, K. Nakamura², Y. Ohshita², N. Yamada³, and A. Ogura^{1,4}

(1. Meiji Univ., 2. Toyota Tech. Inst., 3. Nagaoka Univ. of Tech.,

4. Meiji Renewable Energy Laboratory)

E-mail: ce231011@meiji.ac.jp

【背景と目的】結晶シリコン(c-Si)太陽電池の長期信頼性評価で、熱サイクル試験後に EL 測定でバスバー電極近傍からのクラック発生が見られる場合がある[1]。我々は温度可変ラマン測定を実施し、バスバー電極端の Si 基板において発生する熱機械応力の実測定に成功し、熱サイクル試験における熱機械応力の繰り返しがバスバー電極近傍からクラックが生じるメカニズムの一つになりうることを示した[2]。本報告では、バスバー電極から 5 mm 離れた箇所においても温度可変ラマン測定を実施し比較することで、温度変化が与える影響について詳細な調査を行った。

【実験方法】n 型 Si(100)ウェハの光入射面にテクスチャ構造を形成し、当試料にプラズマ化学気相堆積(PECVD)法を用い、真性 a-Si:H、p 型 a-Si:H、n 型 a-Si:H を膜厚 5 nm でそれぞれ c-Si 基板に堆積し、a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n)構造を作製した。さらに、W 添加の In₂O₃(IWO)を成膜し、Ag 電極をスクリーン印刷により形成し、HIT 構造のセルを測定試料とした。ラマン分光測定は励起光源として波長 532 nm の可視光レーザーを使用し、分光器の焦点距離は 2000 mm、波数分解能は 0.1 cm⁻¹ とした。測定温度は室温、熱サイクル試験で用いられる最高温度の 85°C、および最低温度の -40°C の 3 条件とし、バスバー電極近傍、バスバー電極から離れた二か所を測定した。

【実験結果】Fig. 1 にバスバー電極近傍の各測定温度におけるラマンピークシフトの無歪値からの変化量を、Fig. 2 にバスバーから離れた位置における結果を示す。これらの結果から、温度変化によってラマンシフトが変化することがわかる。特に、バスバー電極近傍で大きなラマンシフト変化が生じていることが明らかになった。以上の結果から、バスバー電極近傍の熱機械応力は温度変化の影響を大きく受けており、熱サイクル試験における熱機械応力の繰り返しがバスバー電極近傍にクラックを発生させるメカニズムの一つである可能性が示唆された。波数シフト($\Delta\omega$)の最大差は約 0.5 - 0.6 cm⁻¹ で、これは Si(100)表面の一軸歪を仮定した場合 227 MPa に相当する。

【謝辞】本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託で実施された。

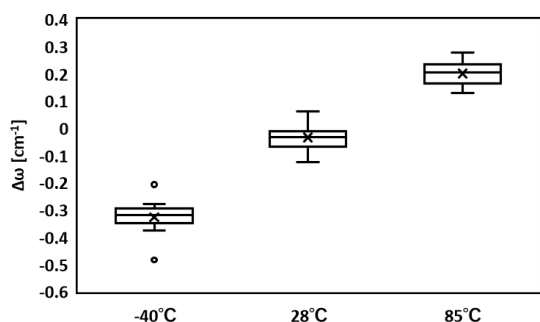


Figure 1: Raman peak shifts close to the electrode at -40°C, 28°C, and 85°C.

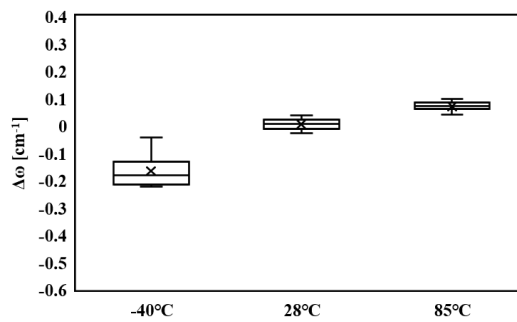


Figure 2: Raman peak shifts away from the electrode at -40°C, 28°C, and 85°C.

[1] Andreas J. Beinert, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells **193** 351-360(2019).

[2] 長谷部光紀 他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、講演予稿集、24p-12M-12(2024).