

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(ポスター講演): 16 非晶質・微結晶 (ポスター)

[9p-P15-1~7] 16 非晶質・微結晶 (ポスター)

[9p-P15-1]

プラズマALD法による高反射率多層膜の評価

○森 浩一¹、田中 こずえ¹、鳥居 博典¹ (1.JSWアフティ株式会社)

[9p-P15-2]

Siの非平行{111}Σ3粒界間におけるデンドライト成長機構の再検討

○前田 健作¹、大平 圭介¹、藤原 航三² (1.北陸先端大、2.東北大金研)

[9p-P15-3]

Cat-CVD法によるSiO_xN_yパッシベーション膜の堆積とアニール効果

○(M1)宋 一諾¹、前田 健作¹、大平 圭介¹ (1.北陸先端大)

[9p-P15-4]

産廃Siの活用に向けたポーラス多結晶Si薄膜熱電材料の作製と評価

○永柄 真裕¹、加藤 慎也²、伊藤 孝至¹、宇佐美 徳隆^{1,3,4}、黒川 康良^{1,3} (1.名大院工、2.名工大院工、3.名大未来機構、4.名大未材研)

[9p-P15-5]

フォトルミネッセンス法を用いた単結晶シリコン太陽電池の直列抵抗の定量評価

○荒川 玲¹、來福 至¹、石河 泰明¹ (1.青山学院大学)

[9p-P15-6]

DH試験による紙ハニカムの光学特性の変化が易分解性太陽電池の発電性能に及ぼす影響

○池田 拓翔¹、近藤 道雄^{1,2}、和田 裕之¹ (1.科学大物質、2.早大)

[9p-P15-7]

TiO₂粒子混入SiO_x膜を用いたカバーガラスへの防汚機能付与

○(M1C)宮地 建輔¹、岩城 幸志郎¹、傍島 靖¹、大平 圭介² (1.岐阜大工、2.北陸先端大)

プラズマ ALD(Atomic layer deposition)法による高反射率多層膜の評価

Characterization of high reflectance multilayer films deposited by plasma ALD method.

JSW アフティ株式会社 [○]森 浩一, 田中こずえ, 鳥居 博典

JSW AFTY Co., [○]Koichi Mori, Kozue Tanaka, Hironori Torii

E-mail: koichi_mori@jsw.co.jp

【背景】

ALD(Atomic layer deposition)成膜法は、段差やトレンチ構造への被覆性に優れており、様々な半導体デバイスに用いられている。近年、光学デバイスの構造が複雑化しており、スパッタ法、蒸着法では被覆率の向上は難しく、ALD 法での形成が求められている¹⁾。また、基板の温度を上げることが難しい工程では、低温で高品質な薄膜形成が可能なプラズマ ALD 法が注目されている。本研究では 8 インチ基板対応の JSW アフティ社製 ALD 装置 AFALD-8 を使用し、プラズマを用いた ALD 法で Al₂O₃、Ta₂O₅、TiO₂ を組み合わせた高反射多層膜の形成を行い、光学特性と段差被覆性の評価を行った。

【実験方法および結果】

ALD装置に複数の原料ガスを搭載し、ガスポートの切り替えで多層膜の形成を行った。それぞれの実験条件をTable 1に示す。

Table 1 Deposition conditions of Al₂O₃, Ta₂O₅ and TiO₂ films.

Films	Substrate temperature (°C)	RF power (W)
Al ₂ O ₃	150	300
Ta ₂ O ₅	100	100
TiO ₂	200	300
	300	300

段差を有するSi基板に、光学中心波長340 nmの(Al₂O₃ / Ta₂O₅)-13ペアの多層膜を堆積した。Fig.1にSEM像を示す。トップ、サイド、ボトムに膜厚差が少ない優れた段差被覆性を示した。合成石英基板に中心光学波長340 nmの(Al₂O₃ / Ta₂O₅)-13ペアと、TiO₂の成膜温度を 2 水準で中心光学波長400 nmの(Al₂O₃ / TiO₂) -8ペアを成膜し反射率を測定した。Fig. 2に反射率のスペクトルを示す。(Al₂O₃ / Ta₂O₅)-13ペアの反射率は96%以上の高い反射率が得られた。TiO₂の成膜温度、200℃と300℃の反射率はそれぞれ99.8%と98.8%となりわずかな差異が見られた。300℃のTiO₂ 膜の表面をAFMで観察したところ、結晶粒が観察され200℃に比べ粗い表面形状を示していた。この結晶粒によって多層膜界面で散乱が生じ、反射率の低下が引き起こされたと考えられる。RFパワーと基板温度を最適化することで、低温プロセスでも高い被覆性と同時に高い反射率が得られることが分かった。

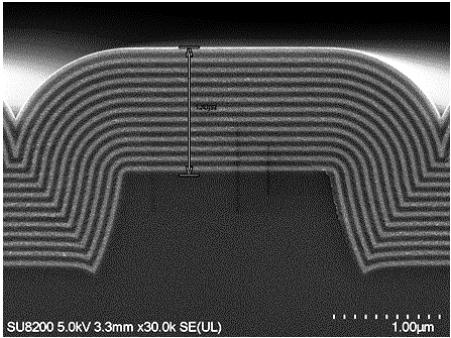


Fig. 1 Results of step coverage evaluation using SEM.

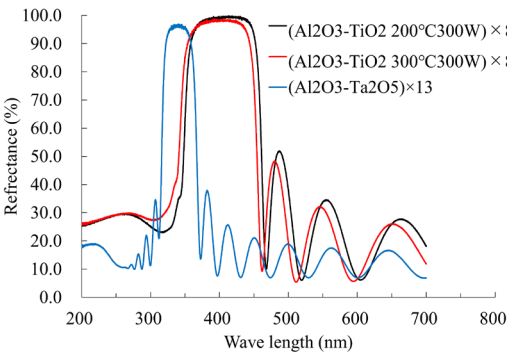


Fig. 2 Reflectance spectra of multilayer films.

参考文献: 1) Yeh et al. Nanoscale Research Letters 16, 164, (2021).

Si の非平行 $\{111\}\Sigma 3$ 粒界間におけるデンドライト成長機構の再検討

Reconsideration of Dendrite Formation at Non-parallel $\{111\}\Sigma 3$ Grain Boundaries in Si

北陸先端大¹, 東北大金研² °前田 健作¹, 大平 圭介¹, 藤原 航三²

JAIST¹, IMR, Tohoku Univ.², °Kensaku Maeda¹, Keisuke Ohdaira¹, Kozo Fujiwara²

E-mail: kensaku@jaist.ac.jp

【はじめに】 シリコン多結晶インゴットの一方向凝固の初期段階では、しばしばデンドライト成長が出現する。成長条件を制御することでデンドライト成長を意図的に引き起こし、多結晶組織を制御する手法も提案されている[1]。デンドライト成長の仕組みとしては、凹入角効果モデル[2]や、その場観察に基づいた成長モデル[3]などが考えられている。これらのモデルでは、数十 μm 程度の非常に狭い範囲で平行に存在する2本の $\Sigma 3$ 粒界が互いに影響を及ぼしながらデンドライト成長する。一方で、異なる2種類の $\{111\}\Sigma 3$ 粒界（例えば $(111)\Sigma 3$ と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\Sigma 3$ ）は互いに平行でないため、従来の成長モデルではデンドライト成長できないと予想される。本研究ではこのような非平行な2種類の $\{111\}\Sigma 3$ 粒界によるデンドライトの成長過程を観察することができた。結晶方位解析結果と合わせて、デンドライトの成長の新たなモデルについて検討する。

【実験方法】 観察窓を有する結晶成長炉及びデジタルマイクロスコプを用い、シリコン結晶が融液から凝固・成長する過程をリアルタイムで観察・録画した。石英るつぼ内に充填したシリコンウェハを完全に融解した後、温度勾配を維持したまま冷却して一方向凝固させた。凝固後に電子線後方散乱回折（EBSD）法を用いて結晶方位を解析して、粒界の種類や空間的な配置を詳細に検討した。

【結果】 多数のデンドライトの中心には2本の平行な $\Sigma 3$ 粒界が存在したが、偶然に図1に示すデンドライトが観察された。デンドライトの中心にはFig.(Left)に赤線で示す2本の $\Sigma 3$ 粒界があり、どちらも $\{111\}$ 鏡映面であるが、互いに平行ではない。この2本の $\Sigma 3$ 粒界はデンドライトの終端付近で交差して1つの $\Sigma 9$ 粒界（青線で示す）が形成された。2本の $\Sigma 3$ 粒界が共存するときはデンドライト成長し、 $\Sigma 9$ 粒界へ変化したことでデンドライトの成長速度が遅くなったと考えられる。

デンドライト成長方向の結晶方位をFig.(right)に示す。2本の $\Sigma 3$ 粒界を挟んだ3つの結晶粒の方位はすべて $\langle 110 \rangle$ である。2本の非平行な $\{111\}$ の交線方向は $\langle 110 \rangle$ であり、このデンドライトは $\langle 110 \rangle$ に限定して成長が可能になったと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Fujiwara et al., *Acta Mater.* **54**, 3191 (2006).
- [2] D. R. Hamilton et al., *J. Appl. Phys.* **31**, 1165 (1960).
- [3] K. Fujiwara et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055503 (2008).

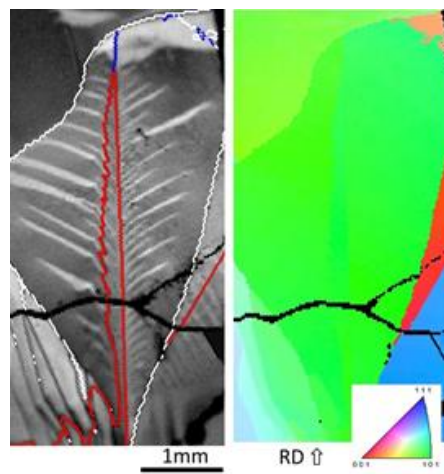


Fig. Atypical Si dendrite formed at the junction of non-parallel $\Sigma 3$.

Cat-CVD 法による SiO_xN_y パッシベーション膜の堆積とアニール効果

Deposition and annealing effect of Cat-CVD SiO_xN_y passivation films

北陸先端大 (M1) 宋 一諾, 前田 健作, 大平 圭介

JAIST Yinuo Song, Kensaku Maeda, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2410413@jaist.ac.jp

高効率なシリコン太陽電池の実現には、シリコン表面でのキャリア再結合を抑制するパッシベーション膜が重要である。酸窒化 Si (SiO_xN_y)膜は、酸化 Si 膜に由来する低い界面準位密度と、窒化 Si 膜に由来する高い固定電荷を併せ持つ、化学的および電界効果パッシベーションを両立させる膜材料として期待される [1]。本研究では、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)法を用いて SiO_xN_y 膜を堆積し、アニール前後の実効少数キャリア寿命(τ_{eff})測定を通じてパッシベーション性能を評価したので報告する。

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。前処理として HF 溶液(1%)による 3 min の洗浄を実施し、自然酸化膜を除去した。その後、c-Si 基板を速やかに Cat-CVD チャンバー内に搬入し、SiH₄、NH₃、He 希釈 O₂を原料ガスとして膜厚 70 nm の SiO_xN_y 膜を基板両面に堆積した。得られた試料に対して、200–500 $^{\circ}\text{C}$ の各温度で、30 min の大気雰囲気でのアニールを行い、アニール温度依存性を調査した。SiO_xN_y 膜の堆積条件を表 1 に示す。 τ_{eff} は、マイクロ波光導電減衰($\mu\text{-PCD}$)法で測定した。

Table 1 Conditions of SiO_xN_y deposition.

Gas flow rate (sccm)			T_{sub} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{cat} ($^{\circ}\text{C}$)	Time (s)	Pressure (Pa)
SiH ₄	NH ₃	He-diluted 2.04% O ₂				
4.4	250	50	50	1800	530	5.0

Fig. 1 にアニール前及び各温度でのアニール後の τ_{eff} を示す。堆積直後は十分なパッシベーション性能が得られず、 τ_{eff} は 8 μs と低い値を示した。一方、200 $^{\circ}\text{C}$ でのアニールによって τ_{eff} は約 38 μs まで増加し、膜中水素の拡散や再配置により界面欠陥がある程度低減したと考えられる。さらに 300 $^{\circ}\text{C}$ のアニールでは平均 τ_{eff} が約 370 μs まで大幅に向上した。膜構造や界面の改善、水素によるパッシベーション効果が最も顕著に現れたと推定される。一方、400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温アニールでは、 τ_{eff} が再び低下した。これは、水素の脱離による欠陥密度の増大が原因と考えられる。講演では、異なる O₂ 流量で製膜した SiO_xN_y 膜での結果や、膜の屈折率の変化、および FTIR による組成分析の結果についても報告する予定である。

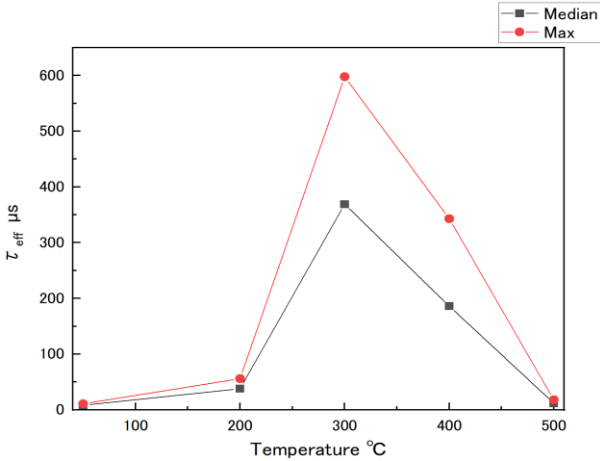


Fig. 1. τ_{eff} of crystalline Si samples passivated with SiO_xN_y films before and after annealing at different temperatures.

【参考文献】

[1] H.H. Canar et al, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 256, 112356 (2023).

産廃 Si の活用に向けたポーラス多結晶 Si 薄膜熱電材料の作製と評価

Preparation of Porous Polycrystalline Silicon Thin Films for

Upcycling of Waste Silicon-Photovoltaics into Thermoelectric Devices

名大院工¹, 名工大院工², 名大未来機構³, 名大未材研⁴

○(M1) 永柄 真裕¹, 加藤 慎也², 伊藤 孝至¹, 宇佐美 徳隆^{1,3,4}, 黒川 康良^{1,3}

Grad. Eng., Nagoya Univ.¹, Grad. Eng., Nagoya Tech.², InFuS, Nagoya Univ.³, IMASS, Nagoya Univ.⁴

○M. Nagae¹, S. Kato², T. Itoh¹, N. Usami^{1,3,4}, Y. Kurokawa^{1,3}

E-mail: nagae.mahiro.k2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

2030 年以降、使用期限を迎える太陽電池パネルの大量廃棄が見込まれており、廃棄物処理や資源の有効利用が社会的課題となる可能性がある。パネルに含まれるガラスや金属部材の一部は既に再資源化されているものの、Si 太陽電池セル部分は多くが産業廃棄物として処理されており、埋立地の逼迫を背景に、Si の有効利用を推進する技術の開発が強く求められている。そこで、本研究では、廃棄された太陽電池パネルから回収した Si を用いて、ポーラス多結晶 Si 薄膜を作製し、熱電変換材料として応用する可能性について検討した。

Si ウェハをビーズミルで粉碎し、得られた粒径約 10 nm のナノ粒子をイソプロピルアルコールに分散させてスピコートし、石英基板上に薄膜を作製した。作製した薄膜に対し、近赤外レーザーにより 2.5~10 分間のアニールを行うことで結晶化を試みた。一部の石英基板には、スピコート前にリンケイ酸ガラス (PSG) 薄膜を成膜し、レーザーでのアニール後に、さらに赤外ランプ炉により 1000 °C、20~60 分間の熱処理を施してリン拡散を行った。得られた薄膜の結晶化率はラマン分光により評価し、導電率とゼーベック係数はそれぞれ 4 探針法および定常法により室温で測定した。

導電率については、非ドーブ試料では $9.6 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であったのに対し、レーザーアニールおよびリン拡散後の P ドーブ試料では $3.0 \times 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ となり、 10^9 倍以上の大幅な向上

が確認された。また、P ドーブ試料において $-173 \mu\text{V/K}$ のゼーベック係数が得られ、 Bi_2Te_3 を用いた薄膜熱電素子と同等の性能を示した。ホール測定によってキャリア濃度と移動度を評価したところ、図 1 に示すようにリン拡散時間の延長に伴い、キャリア濃度は $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ へと増加し、移動度は $28 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ から $6.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ へと低下する傾向が確認された。この結果は、ドーパント濃度の増加によるイオン化不純物散乱の増加と、ナノスケール粒径による粒界散乱の影響を示唆するものである。

【謝辞】本研究は JST COI-NEXT(JPMJPF2204) の助成を受けたものである。

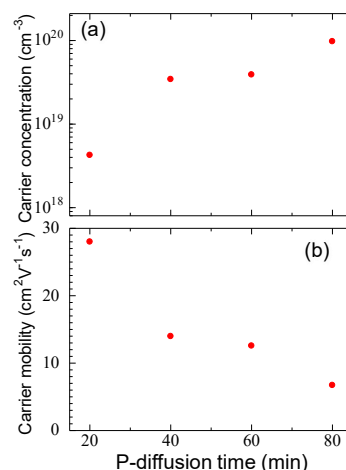


Fig. 1. (a) Carrier concentration and (b) mobility in porous polycrystalline silicon thin films after P-diffusion.

フォトルミネッセンス法を用いた単結晶シリコン太陽電池の直列抵抗の定量評価

Quantitative Evaluation of Series Resistance of Single Crystal Silicon Solar Cells Using

Photoluminescence Method

青山学院大学, °荒川 玲, 来福 至, 石河 泰明

Aoyama Gakuin Univ., °Rei Arakawa, Itaru Raifuku, Yasuaki Ishikawa

Email: yishikawa@ee.aoyama.ac.jp

1. はじめに

地球温暖化の影響により太陽光発電の普及が世界的に進んでいく中で、太陽電池の検査方法が今後の課題となることが予想される。太陽電池の検査方法の一つであるフォトルミネッセンス (PL) 法は非破壊での画像検査が可能である。本研究では断線や接触不良等の、エレクトロルミネッセンス (EL) 法では評価が困難な故障を含む太陽電池の直列抵抗成分 (R_s) の定量化を目的とし、PL 法による検討を行った。

2. 実験方法

3 cm×3 cm にカットした単結晶 Si 太陽電池 (PERC) にキセノンランプを励起光源として光照射し PL 発光させ、その発光の様子を暗室において InGaAs カメラを用いて撮影した。1 枚目の PL 像は低照度で撮影し、局所発光強度 $I_{PL1,i}$ 、端子間電圧 V_1 から補正係数 C_i を算出した。

$$I_{PL1,i} = C_i \cdot \exp\left(\frac{eV_1}{kT}\right) \quad (1)$$

次に高照度で電圧を印加した状態で撮影した PL 像の局所 PL 発光強度 $I_{PL2,i}$ 、端子間電圧 V_2 、 C_i から局所電圧降下 $\Delta V_{R_{s,i}}$ を算出した。

$$\Delta V_{R_{s,i}} = V_2 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{PL2,i}}{C_i}\right) \quad (2)$$

$\Delta V_{R_{s,i}}$ と局所電流 I_i を用いて (3) 式より直列抵抗成分 $R_{s,i}$ を算出した。

$$R_{s,i} = \frac{\Delta V_{R_{s,i}}}{I_i} \quad (3)$$

3. 実験結果及び考察

図 1(A) に 0.63V 電圧印加した PL 像、(B) に EL 像、(C) にピクセルごとに R_s を定量化しマッピングした像を示す。フィンガー断線により R_s が高くなっている部分が確認できる。電流電圧測定法及び PL 法による R_s 定量化結果を比較すると、誤差率が 14% での R_s 定量化が確認できた。EL 法では R_s 定量化の際に発光強度差を必要とするため、フィンガー断線により発光強度差が小さくなった部分の R_s 定量化が困難である。一方、PL 法による R_s 定量化では発光強度差を必要としないためフィンガー断線の R_s 定量化が行えたものと考えられる。

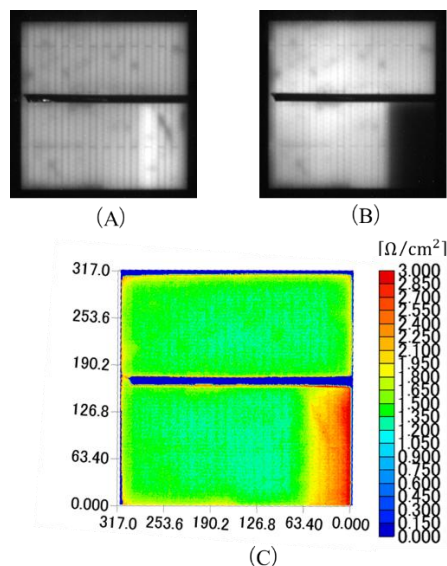


図 1 太陽電池の(A)PL 像および(B)EL 像、(C)PL 像より算出した R_s マッピング像

[1] T. Trupke, E. Pink, R. A. Bardos and M. D. Abbott, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093506 (2007).

DH 試験による紙ハニカムの光学特性の変化が 易分解性太陽電池の発電性能に及ぼす影響

Effects of Optical Property Changes in Paper Honeycomb due to Damp Heat Testing on the Power Generation Performance of Easily Disassemblable PV module

科学大物質理工¹, 早大² ○池田 拓翔¹, 近藤 道雄^{1,2}, 和田 裕之¹

Science Tokyo¹, Waseda Univ.²

○Takuto Ikeda¹, Michio Kondo^{1,2}, Hiroyuki Wada¹

E-mail: ikeda.t.bf@m.titech.ac.jp

【はじめに】太陽光発電は豊富なエネルギー源、CO₂排出量削減等の観点から注目を浴びている発電方法であり¹⁾、世界中でその普及が進む一方、懸念される大量廃棄への対処法としてモジュールのリサイクル性向上が求められている。我々は紙ハニカムを利用することにより、Fig.1 に示すような易分解性及び高剛性を持つ太陽光発電モジュールの

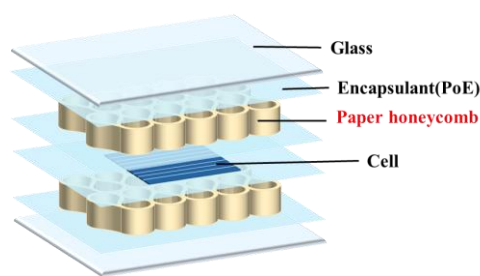


Fig.1. Structure of honeycomb module.

開発を推進している。本モジュールでは経年劣化によりセル上部に載せた紙ハニカムの光学特性が変化し、発電性能に影響を及ぼすことが懸念される。そこで本研究では、DH 試験により紙ハニカムを加速劣化させた場合の光学特性の変化及びモジュールの発電性能への影響を評価した。

【実験】紙ハニカムを高温高湿試験 (Dump-Heat 試験(DH):85°C,85%RH)により加速劣化させた。試験時間 0, 100, 200, 500, 1000 h での紙ハニカムの色調変化を分光測色計で測定し、反射率を紫外可視分光光度計で測定した。セル上部に加速劣化させた紙ハニカムを載せ、ソーラーシミュレータ及びソースメータを使用して 5 つの光照射角度(0, 15, 30, 45, 60, 75 °)での短絡電流を測定した。

【結果と考察】DH 時間増大に伴い b^* は増大し、DH1000 h では $\Delta b^* = +6.98$ となった。これは紙ハニカムの黄変を意味する。また、Fig.2 に示すように、DH 時間増大に伴い短波長側で反射率の低下が確認された。

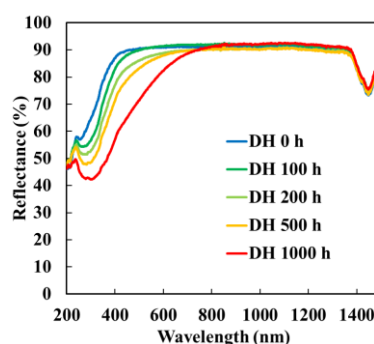


Fig.2. Reflectance change with DH test.

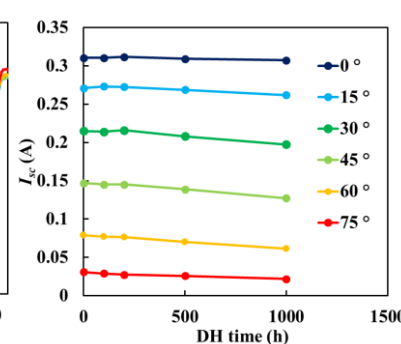


Fig.3. I_{sc} change with DH test.

これは劣化した紙ハニカムの光吸収が原因であると考えられる。Fig.3 に示すように、短絡電流は全ての光照射角度において、DH 時間増大に伴い低下した。光照射角度の増大に伴い短絡電流の減少割合は増大し、75 ° では -29.5 % となった。これは光照射角度の増大に伴い、セルへの入射光に占める紙ハニカム反射経路の光の割合が増大し、紙ハニカムによる光吸収の影響が大きくなったためであると考えられる。

【謝辞】本成果は、国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)の齋 均様の支援、および、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)環境省, 太陽光発電の環境配慮ガイドライン, 令和 2 年, p11

TiO₂ 粒子混入 SiO_x 膜を用いたカバーガラスへの防汚機能付与 Imparting anti-fouling function to the cover glass of c-Si module using TiO₂ particle-mixed SiO_x film

岐阜大工¹, 北陸先端大² ○宮地 建輔¹, 岩城 幸志郎¹, 傍島 靖¹, 大平 圭介²

Gifu Univ.¹, JAIST², °Kensuke Miyachi¹, Koshiro Iwaki¹, Yasushi Sobajima¹, Keisuke Ohdaira²

E-mail: miyachi.kensuke.s0@s.gifu-u.ac.jp

太陽電池における安定出力実現には、モジュール表面へ付着する汚れへの対策が必要となる。現状では SiO₂ 系材料を表面へのコートにより、無機材料汚れ付着への対処が知られているが、有機材料への対策も必要となる。これまで我々は液体ガラス(Lq. glass)中へ TiO₂ 粒子を微量混入の上、カバーガラス上に塗布・乾燥することで、粒子混入 SiO_x(TiO₂/SiO_x) 膜を作製し、直達透過率を確保したうえで、光触媒反応による有機材料に対する防汚機能を実現し報告してきた[1, 2]。本研究では、上記の TiO₂ 粒子作製の低コスト化に向けた液相合成 TiO₂ 粒子(nano-TiO₂)による光触媒反応の能力評価と c-Si モジュールへの屋外試験を実施し、結果を報告する。

nano-TiO₂ は無水エタノール中に TiCl₄ を添加の上、溶液を攪拌しながらオイルバスにて 85 °C で加熱し TiO₂ 粒子を生成した。作製した粒子は置換乾燥後必要量をエタノール希釈した Lq. glass 中に混入し、粒子の分散処理を行った上でガラス基板にバーコート法により塗布する。塗布した基板は大気中室温で 24 時間乾燥することで SiO_x 膜とした。溶液濃度はエタノール希釈比 1:1 で、溶媒 1ml 中に TiO₂ 粒子 3.0mg の混合比とした。作製した nano-TiO₂/SiO_x 膜に対し、紫外光源にて耐候性を評価した。屋外試験では、c-Si 太陽電池(セル面積: 25 x 52 mm²)に対し、テクスチャ形状を有するカバーガラス上に予め TiO₂/SiO_x 膜を作製の上真空ラミネータによりモジュール構造を作製し使用した。

図 1 に EagleXG 上に作製した nano-TiO₂/SiO_x 長期紫外線照射による直達透過率スペクトルの変化を示す。図より nano-TiO₂ 混入量を 3.0mg/ml の場合において高い光透過率を示した。また長時間の紫外線照射による退色は発生せず、40 年に相当する 3000h の紫外線照射後での光透過率の低下は 5%以下であり、同材料は高い紫外線耐性を有することが示された。

図 2 に nano-TiO₂/SiO_x を表面に適用した c-Si 太陽電池モジュールに対する 6 ヶ月屋外曝露試験における *J-V* 特性への影響を示す。図より表面凹凸を有するカバーガラス上においてもバーコート法による塗布では *J_{sc}* への影響は小さい。また、屋外で 6 ヶ月設置した場合、SiO_x のみでは汚れ付着による *J_{sc}* の低下が観測されるが、nano-TiO₂/SiO_x 使用により *J_{sc}* の低下は抑えられた。nano-TiO₂ は汚れ付着に対し太陽光による光触媒反応が発現し、モジュール表面への汚れの付着抑止が生じたと考えられる。

【参考文献】[1] 岩城, 他, 第 20 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, PE-12(2023).

[2] K. Iwaki et al., EUPVSEC 2024, 3AV.1.25 (2024).

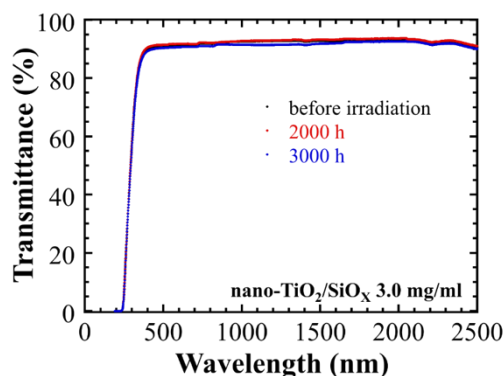


Fig.1 Effect of long-term UV irradiation on direct transmittance spectra of nano-TiO₂/SiO_x deposited on flat glass.

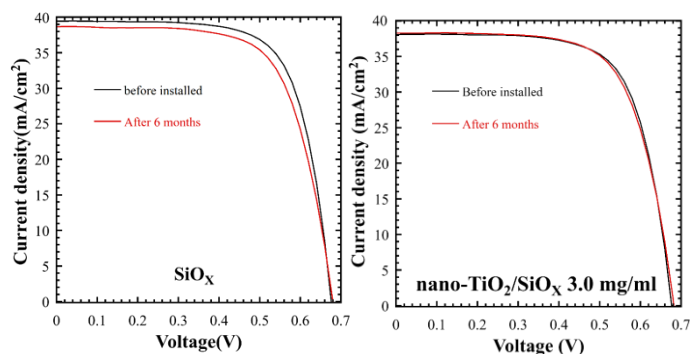


Fig.2 Effects on photo-*J-V* characteristics of c-Si-solar-cell modules with TiO₂/SiO_x film on the cover glass surface before and after 6-month outdoor exposure.

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(口頭講演): 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

[7a-N405-1~6] 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

[7a-N405-1]

顕微干涉計による相変化パターンの段差測定 (II)

○菅原 健太郎¹、後藤 民浩² (1.産総研、2.群馬大理工)

[7a-N405-2]

室温でのIn-Se蒸着膜の透過率変化

○(M2)平井 太洋¹、後藤 民浩¹ (1.群馬大理工)

[7a-N405-3]

カルコゲナイド系アモルファス薄膜における低温下光照射による光吸収端変化の挙動

○(M1)井上 結稀¹、林 浩司² (1.岐阜大学自然研、2.岐阜大工)

[7a-N405-4]

真空蒸着によるアモルファスGe-S-Te三元薄膜の創製と選択素子への応用

○(M1C)猪瀬 大貴¹、金 美賢¹、畑山 祥吾²、齊藤 雄太^{1,2,3} (1.東北大工、2.産総研 SFRC、3.東北大 GXT)

[7a-N405-5]

Ag₂Te抵抗変化素子におけるRF波印加回数および周波数依存性

○(M1)山澤 隼¹、土橋 裕太¹、中岡 俊裕¹ (1.上智理工)

[7a-N405-6]

スパッタリング法で成膜されたアモルファスVTe₂薄膜の結晶化挙動

○(M2)折原 周平¹、双 逸^{1,2}、安藤 大輔¹、須藤 祐司^{1,2} (1.東北大工、2.東北大AIMR)

顕微干涉計による相変化パターンの段差測定 (Ⅱ)

Step-height measurement using interferometric microscope on phase-change patterns

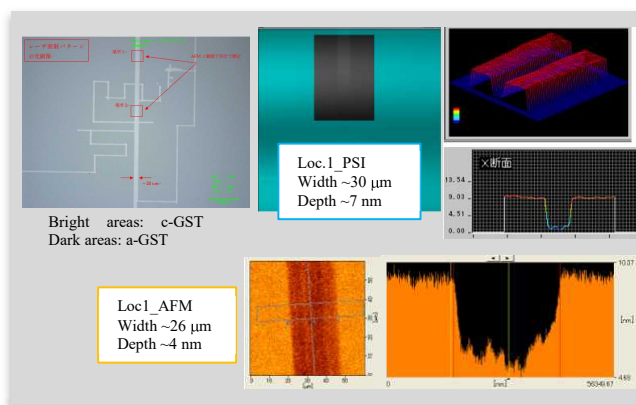
産総研¹, 群馬大理工² ○菅原 健太郎¹, 後藤 民浩²

NMIJ/AIST¹, Gunma Univ.², °Kentaro SUGAWARA¹, Tamihito GOTOH²

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

光を用いた「顕微干涉計」における段差測定において、試料の材質（つまりは光学特性、物性）が異なる場合、表面プロファイルに物性のちがいが影響し、「見かけの段差」が観測される。したがって、本来の形状と物性の影響を分離することが課題となる。そこで、物性の異なる微細構造の作製が容易な相変化膜のレーザ結晶化を利用し、「見かけの段差」の定量評価を行った[1]。本研究では、レーザのスポット照射からライン照射に変えて「見かけの段差」を測定し、両者の比較を行った。

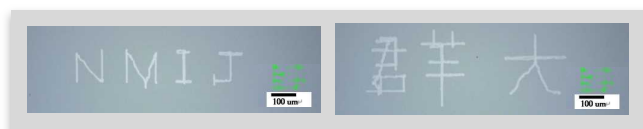
実験試料はスパッタ成膜したガラス基板上の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相変化膜（厚さ $\sim 200\text{ nm}$ ）である。As-depo 膜はアモルファス状態であるが、結晶化温度（ $\sim 150^\circ\text{C}$ ）を超えた加熱により結晶化した。図1にライン走査によるレーザ結晶化パターンの測定結果とスポット照射との比較を示す。ライン走査によるレーザ結晶化パターンについて顕微干涉計と AFM による段差評価をしたところ、両者には $\sim 3\text{ nm}$ の差がある結果が得られた。この結果はフレネル反射の式から見積もられた位相変化と一致し、「見かけの段差」を再現する。また、前回報告したスポット照射条件の結果と定量的に一致した。



Images of step-height measurements using PSI and AFM

	Laser crystallization by spot irradiation (Diameter $\phi \sim 150\text{ }\mu\text{m}$)	Laser crystallization by line scanning (Line width $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$) * overlapping drawings
PSI	$\square 15\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$	$\square 7\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$
Stylus	$\square 10\text{ nm} \pm 7\text{ nm}$	—
AFM	NA	$\square 4\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$

Measurement results of step- height (red frame is this time)



Characters written with phase change. Minimum line width is $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 1 Measurement of laser crystallization patterns by line scanning and comparison with spot irradiation

[1] 菅原：第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年 9 月) 16p-C32-10

室温での In-Se 蒸着膜の透過率変化

Transmittance change in In-Se evaporated films at room temperature

群馬大院理工 ○(M2) 平井 太洋, 後藤 民浩

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ○Taiyo Hirai, Tamihiro Gotoh

E-mail: T241D042@gunma-u.ac.jp

はじめに：アモルファス状態は自由エネルギーの極小値である非平衡準安定状態にあるため、程度に違いはあるものの物性は試料毎に異なる。最近、ガラス転移温度より低い室温程度において、準安定状態からの構造変化（電気抵抗ドリフト¹⁾、結晶化²⁾）が報告された。電気抵抗ドリフトはデバイスの性能低下につながるため、現象の理解と解決方法が求められている。我々は In-Se 蒸着膜の基礎物性評価を進める過程で、1 年以上の長期にわたって光透過率が増加することを見出した。In-Se 蒸着膜における準安定状態と長期にわたる構造変化のメカニズムについて検討した。

実験：真空蒸着法によりスライドガラスとサファイア基板上に In-Se 薄膜を作製した。XRD の結果から主成分はアモルファス In-Se であった。作製直後から室温で保存し、時間経過による光透過・反射率、膜厚、電気抵抗率の変化を測定した。光透過・反射率、膜厚の測定結果からバンドギャップを算出した。

結果：Figure 1 は、波長 1000 nm における透過率の変化を示す。縦軸に透過率の比 (T/T_0)、横軸に作製後から最大 424 日後までの日数である。作製直後の光透過率は 5.1% であり、この値を T_0 とする。時間の経過とともに T/T_0 は指数関数的（赤色曲線）に増加し、424 日後には 4.55 に達した。220 日以降に関数からの乖離が見られるが、これは夏季における平均気温の上昇の影響であると考えられる。また、透過率スペクトルの立ち上がりは短波長側にシフトし、薄膜の色が黒色から赤みがかった黒色に変化した。これらの結果にもとづき室温の熱エネルギーによる構造変化について検討する。

1) J. Y. Raty et al., Nat. Commun. 6 (2015) 7467.

2) H. A. Alburaih, A. El-Denglawey, Results Phys. 7 (2017) 1010.

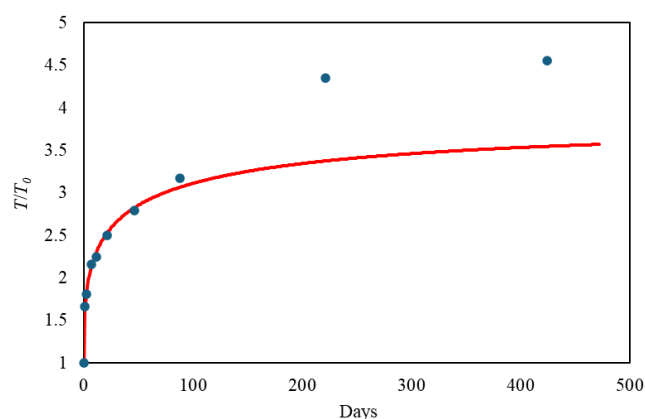


Figure 1. Time-dependent change in transmittance of In-Se thin film at 1000 nm.

カルコゲナイド系アモルファス薄膜における低温下光照射による 光吸収端変化の挙動

Photoinduced Optical Absorption Edge Shifts in Amorphous Chalcogenide Thin Film at Low Temperature

岐阜大自然研¹, 岐阜大工² ○(M1)井上 結稀¹, 林 浩司²

Gifu Univ. Grad. Sch.¹, Gifu Univ.², °Yuki Inoue¹, Koji Hayashi²

E-mail: hayashi.koji.d6@f.gifu-u.ac.jp

【はじめに】カルコゲナイド系アモルファス半導体は、光照射により様々な光誘起現象を示すことが知られている。しかしながら、その機構解明については未だ不明な点が多い。我々が注目している光照射による光吸収端変化については、室温における報告はなされているが、低温における光照射による挙動はほとんど調べられていない[1]。そこで今回我々は、蒸着未処理膜に対して室温から低温までの光吸収端の温度依存性を測定した後、低温で光照射を施すことにより生じる光吸収端の変化、その変化が室温で保持されるのかなどについて調べたので報告する。

【実験】評価に用いた試料は、Eagle XG ガラス基板上にアモルファス三硫化二砒素($a\text{-As}_2\text{S}_3$)を真空蒸着法により作製した。試料の膜厚はおよそ 190nm であった。液体ヘリウム循環式クライオスタットと CCD 付光ファイバ分光器を用い室温から低温(15K)までの光吸収端の温度依存性ならびに低温における光照射による光吸収端変化、その後の室温での変化の挙動について調べた。光照射及び透過スペクトル測定用プローブ光源として Xe ランプを用い、光強度は光照射としておよそ $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 、透過スペクトル測定用としておよそ $1\text{mW}/\text{cm}^2$ とした。

【結果】Fig.1 に $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 膜の各状態における透過スペクトルを示す。図から判るように①と②のスペクトルから $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 膜の光吸収端の温度依存性（低温状態においてブルーシフト）がみられる。低温下の光照射を施すことによって③のスペクトルが得られ、③のスペクトルより光照射により光吸収端が大きくレッドシフトしていることが判る。低温での光照射によりレッドシフトした膜を室温に戻した④のスペクトルからレッドシフトした状態はほぼ保持されていることが判る。室温で再度光照射をすると、光吸収端が今度はブルーシフトし、⑤のスペクトルが得られた。この変化は室温における光照射の変化とは異なるものである。詳細な変化については、当日報告する。

[1] K. Tanaka, Solid State Commun. **15** (1974) 1521.

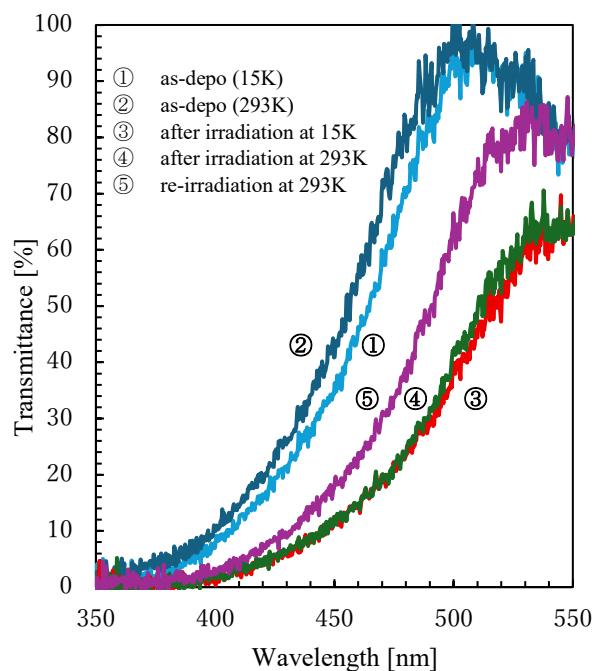


Fig. 1. Transmittance spectra in $a\text{-As}_2\text{S}_3$ thin Film.

真空蒸着によるアモルファス Ge-S-Te 三元薄膜の創製と選択素子への応用

Fabrication of amorphous ternary Ge-S-Te thin films by vacuum evaporation
for the selector application

東北大院工¹, 産総研 SFRC², 東北大 GXT³,

°(M1)猪瀬大貴¹, 金美賢¹, 畑山祥吾², 齊藤雄太^{1,2,3}

Tohoku Univ.¹, SFRC, AIST², GXT, Tohoku Univ.³,

°Daiki Inose¹, Mihyeon Kim¹, Shogo Hatayama², and Yuta Saito^{1,2,3}

E-mail: inose.daiki.3@dc.tohoku.ac.jp, yuta.saito.e5@tohoku.ac.jp

【緒言】アモルファスカルコゲナイドからなる OTS(Ovonic Threshold Switch)材料は、印加電圧が閾値を超えると高抵抗状態から低抵抗状態へと遷移し、電圧を除荷すると低抵抗状態から高抵抗状態へと可逆的に抵抗変化を示す。このような揮発的なスイッチ材料は、セレクトア素子として実用化されている。そこで本研究では、二元系で報告のある Ge-Te 系¹⁾, Ge-S 系²⁾材料を組み合わせた Ge-S-Te 三元系アモルファス薄膜を系統的に調査し、既存材料を凌駕する新しい OTS 材料の創製を目的とした。

【実験方法】真空蒸着によって GeTe, GeS₂ 混合粉末を抵抗加熱によって昇華させ、SiO/Si 基板上に Ge-S-Te 薄膜を成膜し、その後 RF スパッタリングによって W 薄膜(50 nm)を成膜した。作製後、Ar フロー下で熱処理を施した。得られた試料について、X 線回折(XRD)測定を行い、結晶化温度を調べた。またパターン付き基板に Ge-S-Te 薄膜を成膜してデバイス(Fig. 1)を作製し、電気特性の評価を行った。

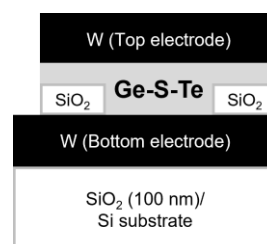


Fig. 1 デバイスの模式図.

【結果】XRD の結果、Ge-S-Te 薄膜の中で S 濃度が最も高い試料は、350 °Cにおいても依然としてアモルファスであり、400 °C熱処理で結晶化が確認された。Fig.2 に示すように、5 種類の異なる組成を持つ Ge-S-Te 薄膜デバイスの電流-電圧特性を測定した結果、典型的な OTS 挙動を確認した。S の比率が増えるにつれて、閾値電圧が大きくなり、オフ電流が小さくなる傾向が見られたが、同じセルで複数回測定したところ、その繰り返し特性が不安定になった。発表では、組成が結晶化温度や電気的特性に及ぼす影響についても紹介する。

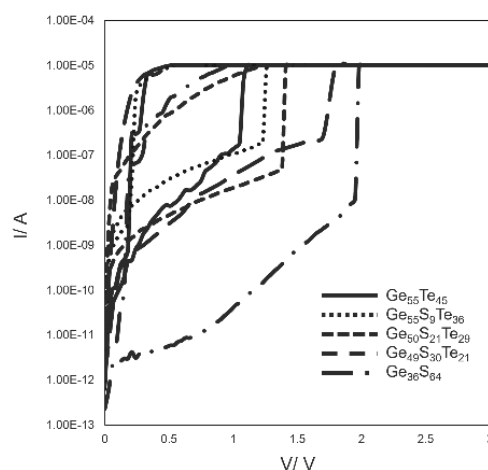


Fig. 2 デバイスの I-V 曲線.

[1] M. Anbarasu et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 143505 (2012).

[2] S. Jia et al., *Nat. Commun.* **11**, 4636 (2020).

Ag₂Te 抵抗変化素子における RF 波印加回数および周波数依存性

Dependence on number of RF inputs and frequency in an Ag₂Te resistance switching device

上智理工

(M1)山澤 隼, (M1)土橋 裕太, 中岡 俊裕

Sophia Univ.

Jun Yamasawa, Yuta Tsuchihashi, and Toshihiro Nakaoka

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

はじめに 近年の AI 技術の発展に伴い、従来のノイマン型コンピュータでは、データ転送に起因する消費電力や処理遅延の問題が顕在化している。これに対する次世代アーキテクチャとして、人間のシナプス動作を模倣したアナログメモリ素子が注目を集めている。特に、CBRAM (Conductive Bridge RAM) や PRAM (Phase-Change RAM) といった抵抗変化型メモリにおける多値抵抗状態を、シナプス重みとして応用する研究が活発化している。本研究では、単斜晶 Ag₂Te を用いた抵抗変化素子に RF 波を印加することで、シナプス重みに対応する抵抗値が変調可能であることを示したのでこれを報告する。

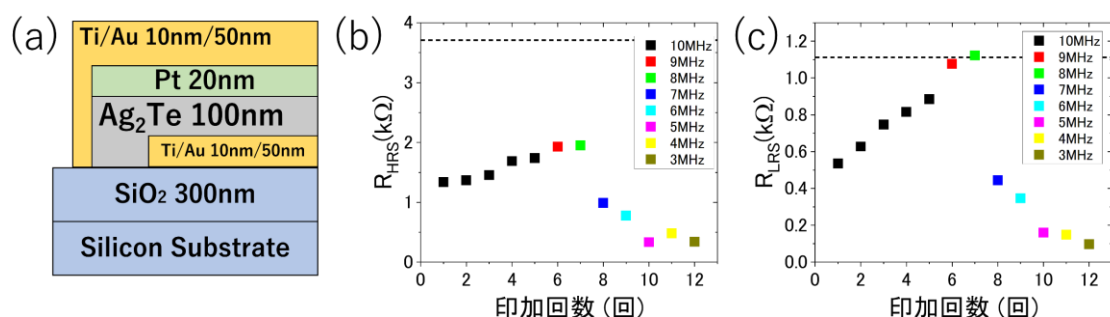


Figure 1: (a) Schematic of device structure. Dependence of (b) HRS and (c) LRS resistances on number of inputs and frequency of RF waves, using SET/RESET voltage of 0.3V/-0.15V, read voltage of HRS/LRS of -20mV/20mV. The resistance values were obtained at third read-out cycle. Dashed lines represent the HRS/LRS resistances before the RF inputs.

結果と考察 Fig.1(a)に本抵抗変化素子の模式図を示す。RF 波印加が可能な構造[1]を有しており、メモリ部には RF マグネトロンスパッタリングにより作製した単斜晶 Ag₂Te[2]を用いた。10 MHz, 8 dBm の RF 波を 10 秒間印加する入力を複数回繰り返したところ、HRS/LRS の抵抗値が印加回数とともに徐々に増加した[Fig.1(b,c)]。さらに、6 回目の入力から RF 波の周波数を 9 MHz、8 MHz、…と 1 MHz ずつ 3 MHz まで段階的に低下させながら印加すると、抵抗値は 8 MHz までは増加し、その後減少した。RF 波の入力回数および周波数による抵抗値変化を示した。周波数選択可能なニューロモルフィック素子としての応用が期待できる。

[1] Y. Yin, et al. Electron. Lett. 58, 804 (2022).

[2] 土橋ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 [16p-C32-1~12] (2024).

スパッタリング法で成膜されたアモルファス VTe_2 薄膜の結晶化挙動

Crystallization Behavior of Sputter-Deposited Amorphous VTe_2 Thin Film

東北大工¹, 東北大 AIMR² °(M2)折原 周平¹, 双逸^{1,2}, 安藤大輔¹, 須藤祐司^{1,2}

Tohoku Univ. (Eng)¹, Tohoku Univ. (AIMR)², °(M2) Shuhei Orihara¹, Yi Shuang^{1,2},

Daisuke Ando¹, Yuji Sutou^{1,2}

E-mail: orihara.shuhei.p4@dc.tohoku.ac.jp

[緒言 Introduction]

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は、原子層スケールまでの微細化可能性や高いキャリア移動度といった特異な物性を持つことから、次世代エレクトロニクスへの応用が期待されている。特に、従来のシリコンベースデバイスでは困難である短チャネル効果の抑制や三次元集積化への応用が期待される。TMD 薄膜の合成には化学気相成長法 (CVD) が多く用いられているが、高温 (700~1000°C) での成膜が必要であるため、高分子基板や半導体製造プロセスとの整合性に課題がある^[1]。そこで本研究では、低温プロセスが可能な物理気相成長法 (PVD) の一つであるマグネトロンスパッタリング法を用いて、TMD 材料の VTe_2 (ニテルル化バナジウム) 薄膜を成膜し、熱処理に伴う結晶化挙動を調査した。

[実験方法 Experimental]

VTe_2 薄膜は V ターゲット (99.9%)、Te ターゲット (99.99%) の RF マグネトロン同時スパッタリング法により成膜した。スパッタリング装置の成膜室内のベースプレッシャーは 5×10^{-5} Pa 以下に設定し、Ar 流量は 10 ccm に維持した。薄膜の組成は SEM-EDX (JSM-6500F, 日本電子) により、V : Te = 37.0 : 63.0 (at.%) と測定された。薄膜の抵抗温度依存性は熱処理炉内で二端子法により測定した。XRD 装置 (Ultima IV, Rigaku) を用い、成膜ままと熱処理後の VTe_2 薄膜の結晶構造解析を行った。ホール効果測定装置 (Resitest8400, 東陽テクニカ) を用いて電気特性を、分光光度計 (V-730, JASCO) を用いて光学特性を測定した。

[結果 Results]

XRD の結果から、成膜ままだアモルファス相であることが確認され、200°C 熱処理後の試料から VTe_2 相に由来するピークが観察された。抵抗-温度曲線においては、180~200°C 付近でアモルファス相から VTe_2 相への結晶化に起因する急激な抵抗減少が確認された。さらに、300°C 熱処理後の試料の断面 TEM 観察より、c 軸配向を有する層状 VTe_2 の原子像が確認された。加えて、ホール効果測定および分光光度測定の結果、成膜ままだアモルファス相が半導体的な物性を示す一方で、結晶化後の VTe_2 相は金属的な物性を示すことが確認された。以上の結果から、RF マグネトロンスパッタリング法によって成膜された $\text{V}_{37.0}\text{Te}_{63.0}$ 薄膜において、300°C までの熱処理により c 軸配向を有する層状 VTe_2 薄膜が得られることを実証した。

[1] G. Xue, B. Qin, C. Ma, P. Yin, C. Liu, K. Liu, "Large-Area Epitaxial Growth of Transition Metal Dichalcogenides" *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 9785–9865.

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(口頭講演): 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

[7p-N405-1~12] 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

[7p-N405-1]

密度汎関数法を用いた高分子光学特性評価

○西尾 隆行¹、新田 浩也¹、小沢 拓¹ (1. (株) JSOL)

[7p-N405-2]

使用済みプラスチックの低温黒鉛化

○野村 美緒¹、内野 隆司¹ (1.神戸大理)

[7p-N405-3]

高結晶性h-BNナノ結晶の低温合成

○平尾 颯¹、瀬川 浩代²、陳 君²、松原 亮介¹、内野 隆司¹ (1.神戸大理、2.物質材料・研究機構)

[7p-N405-4]

有限要素法を用いたイオン交換ガラス及び埋没結晶の応力場シミュレーション

安達 海渡¹、○寺門 信明^{1,2}、藤原 巧^{1,3} (1.東北大院工、2.現) 京大院工、3.現) 東北能開大)

[7p-N405-5]

[第58回講演奨励賞受賞記念講演] 無毒元素のみで実現する酸化物バルクガラスのn型伝導

○光井 和輝¹、今田 壮太¹、フ ゾンシュ²、井上 紗綾子³、片瀬 貴義²、平松 秀典^{2,4}、斎藤 全^{1,5} (1.愛媛大院理工、2.東京科学大元素MDXセ、3.愛媛大GRC、4.東京科学大フロンティア研、5.東京科学大CRP)

[7p-N405-6]

スズリン酸ガラスの低温焼結における雰囲気の影響

○服部 立¹、本間 剛¹ (1.長岡技科大)

[7p-N405-7]

フェムト秒レーザー照射によるテルライトガラス中のTe結晶析出へのZnSおよびSnO₂添加の影響

○(M1)金 ナムギョン¹、岸 哲生¹、富田 夏奈¹、矢野 哲司¹、川口 晴生²、上原 日和² (1.科学大、2.核融合研)

[7p-N405-8]

シリカガラス中の格子間塩素酸化物分子によるF₂レーザー誘起紫外光吸収

Skuja Linards¹、Ollier Nadège²、○梶原 浩一³、Bite Ivita¹、Leimane Madara¹、Smits Krisjanis¹、Silins Andrejs¹ (1.ラトビア大、2.パリ工科大、3.都立大)

[7p-N405-9]

レーザー援用気中熔融法による光共振用希土類イオン添加K₂O-WO₃-TeO₂系ガラス微小球の作製

○(M1)遅澤 夏月¹、岸 哲生¹、富田 夏奈¹、矢野 哲司¹ (1.科学大)

[7p-N405-10]

ハイスループットマイクロ熔融システムによるAO_x-ZrO₂-SrO-SiO₂系のガラス化範囲の調査 (A=Ti, Zn, Nb, Ta, W, Al) ~ZrO₂の溶解度限界とガラス構造の関係~

○岸 哲生¹、大澤 徹平¹、富田 夏奈¹、矢野 哲司¹ (1.科学大)

[7p-N405-11]

分子動力学による熱処理法とVoronoi法で生成した多結晶 ZrO_2 の比較

○四十八願 友希¹、亀田 恵佑¹、伊原 学¹、マンゾス セルゲイ¹ (1.科学大応化)

[7p-N405-12]

Zr 基金属ガラスと Zr 多結晶金属の酸化過程と深さ元素分布の比較

○平井 太偲¹、鷺 拓末¹、遠田 義晴¹、富樫 望² (1.弘前大院理工、2.Orbray)

密度汎関数法を用いた高分子光学特性評価

Evaluation of Polymer Optical Properties Using Density Functional Theory

株式会社 JSOL¹ ○西尾 隆行¹, 新田 浩也¹, 小沢 拓¹

JSOL Corp.¹ ○Takayuki Nishio¹, Hiroya Nitta¹, Taku Ozawa¹

E-mail: nishio.takayuki@jsol.co.jp

本講演では、ポリマーの光学特性を簡易かつ高精度に評価する新手法を提案する。局在基底系 DFT ソルバ SIESTA は、1,000 原子超のモデルを扱うことができるため、ポリマーを含む解析にも適用可能である[1]。しかし従来の GGA 法ではバンドギャップ精度に課題があり、光学応答解析には限界があった。ハイブリッド汎関数法や GW 法[2][3]で精度は向上したが、計算コストが高く、特に解析規模が大きくなりやすい有機材料では適用が困難である。

本研究では、量子化学計算 ソルバ Firefly を用いて B3LYP/6-31G(d,p)の計算レベルでモノマーの HOMO/LUMO ギャップを算出し、SIESTA (GGA/PBE 汎関数) から求まる HOMO/LUMO ギャップ差を Scissor シフト量として定義した。ここで Scissor シフトの方法は SIESTA の計算において、実験値や理論値に基づいて、バンドのエネルギーを一様にシフトして補正を加える手法である。対象は結晶性およびアモルファス構造のポリエチレンとポリフェニレンスルフィドで、J-OCTA で古典 MD 計算を用いてアモルファス構造を作成の後、ASAP-PRO で SIESTA を実行した。

Scissor シフト量を用いた屈折率解析では、ポリエチレン (結晶性) は文献値[4]に示された種々のポリエチレンのデータ内の値に収まることが確認できた。表 1 に結果を示す。アモルファス構造のポリエチレンは、計算値が 1.414 とやや低い値を取ったが、これは力場に依存した密度の違いによるものである。解析モデルの密度は 0.827(g/cm³)であるが、実測では 0.91(g/cm³)であり、電子分極率はこの範囲で密度の影響は無視できると仮定すると、Lorentz-Lorenz 式により 0.91(g/cm³)密度における屈折率は 1.462 と推定された (誤差 3.8%)。提案手法はモノマーを用いた補正により、構造に応じた高精度な光学解析が可能である。講演ではさらなる解析例を紹介予定である。

表 1 解析から求めたポリエチレンの屈折率

物質	屈折率 (結晶)	屈折率 (測定)
ポリエチレン	1.566	1.5-1.54

[1] P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler: Phys. Rev. B 53, R10441 (1996).

[2] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie: Phys. Rev. B 34, R5390 (1986).

[3] Becke, A.D.: The Journal of Chemical Physics, Volume 98, Issue 7, April 1, 1993, pp.5648-5652

[4] <https://www.shinkopla.co.jp/products/pe/>

[5] <https://www.filmmetricsinc.jp/refractive-index-database/Polyethylene/PE-Polyethene>

使用済みプラスチックの低温黒鉛化

Low-temperature graphitization from plastic waste

神戸大理¹ ○(M1)野村 美緒¹, 内野 隆司¹

Kobe Univ.¹, ○Mio Nomura¹, Takashi Uchino¹

E-mail: 257s219s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】黒鉛は炭素原子のハニカム構造を有する層状物質であり、電気伝導性等に優れ[1], リチウムイオン電池の負極材料などへの応用がなされている[2]。黒鉛の人工合成には、3000°C程度の高温条件、数か月にわたる焼成が必要であり[3], 従来の手法では莫大なエネルギーを消費するという問題点がある。現在、アップサイクルという新たなプラスチックのリサイクル手法が注目されている[4]。アップサイクルとは、使用済み資源を原材料として、付加価値の高い材料を合成する新しい資源循環システムである。本研究では、ペットボトル(PET)から, Mg を触媒として用いて放電プラズマ焼結(SPS)を行うことにより、付加価値の高い黒鉛の合成を試みた。

【実験】使用済み PET を 1cm² サイズに切断し、大気中 400°C で 3 時間加熱した。続いて窒素下 1000°C で 1 時間加熱し、炭化を進行させた。その試料に粉末の Mg を、割合を変化させて混合し、昇温速度 10°C/min で約 1300°C まで加熱して SPS を行った。SPS 後、残留する Mg や MgO を塩酸洗浄にて溶出させた試料について構造解析を行った。

【結果と考察】1000°C で加熱し炭化させた PET, Mg の混合割合(重量%)を変えて SPS を行った試料、および市販の黒鉛粉末の XRD パターンを図 1 に示す。Mg を混合せず SPS した場合、炭化させた PET の XRD パターンはほとんど変化せず、無定形炭素特有のブロードなパターンを示した。このことは、SPS だけでは黒鉛化は殆ど進行しないことを示唆している。しかし、Mg を添加することで黒鉛由来の回折指数 002 のピーク($2\theta \approx 26^\circ$)が出現した。添加量の増加につれて同ピークは鋭くなり、Mg 添加割合 11%において、最も黒鉛に近い $2\theta = 26.38^\circ$ を得た。図 2 に示すラマンスペクトルでは、Mg 添加 SPS 試料において、黒鉛に特徴的な G バンド(1580cm^{-1})を観測した。また、図 3 に示す高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)画像から、SPS 後では黒鉛の(002)面の面間隔(0.335nm)に対応する規則的な格子縞(0.34nm)を確認した。さらに、(002)面内の規則的な六角格子の形成も確認した。以上より、Mg を添加し SPS を行うことで、約 1300°C、数分という低温かつ短時間で、炭化プラスチックの黒鉛化が進行することがわかった。

[1] W. D. M. Sampath, *et al.*, *Adv. Technol.* **1**, 101 (2021).

[2] N. Nitta, *et al.*, *Mater. Today* **18**, 252 (2015).

[3] R. E. Franklin. *Proc. R. Soc. A* **209**, 196 (1951).

[4] C. Jehanno, *et al.*, *Nature* **603**, 803 (2022).

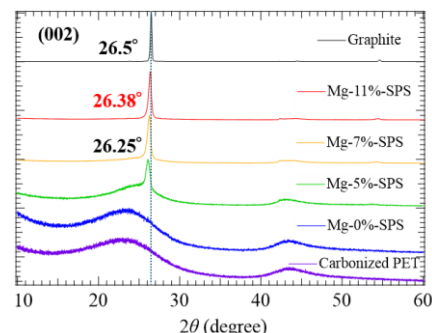


Fig.1. XRD patterns of the SPS samples (Mg ratio of 0-11 wt%), carbonized PET, and commercial graphite.

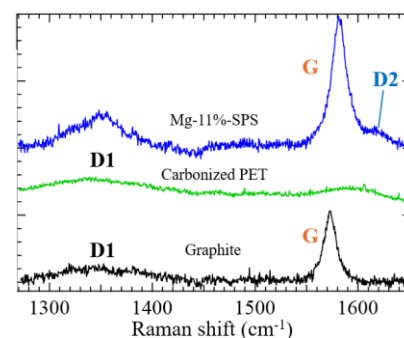


Fig.2. Raman spectra of the SPS sample (Mg 11 wt%), carbonized PET, and commercial graphite.

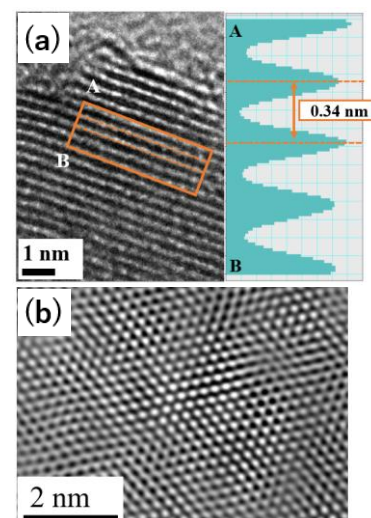


Fig.3. HR-TEM images of the SPS sample (Mg 11 wt%). (a) Parallel and (b) perpendicular to the (002) planes.

高結晶性 h-BN ナノ結晶の低温合成

Low-temperature synthesis of highly crystalline h-BN nanocrystals

神戸大理¹, 物質材料・研究機構² ○(M2) 平尾 颯¹,瀬川 浩代², 陳 君², 松原 亮介¹, 内野 隆司¹Kobe Univ.¹, NIMs², °Hayate Hirao¹,Hiroyo Segawa², Jun Chen², Ryosuke Matsubara¹, Takashi Uchino¹

E-mail: 242s219s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】六方晶窒化ホウ素(h-BN)ナノ結晶はその二次元平面性, 多孔性やエッジの特性から, 吸着型水質浄化材[1]や脱水素化触媒[2]としての応用が期待されている。これらの用途では, h-BN は高い比表面積を保持させる必要があるため, 低温で合成されることが望ましい。しかし, 低温合成された h-BN は一般に結晶性が低く, 平面性も十分でない。一般に, 高い結晶性を有する h-BN は 1500℃以上の高温焼成によって作製される。しかし, 高温焼成は結晶成長を伴いバルク化するため, ナノ結晶を得るためには有効ではない。そこで本実験では, 結晶性の良い h-BN ナノ結晶を 1000 °C 程度の低温で合成することを試みた。

【実験】文献[3]を参考に, ホウ素源としてホウ酸(H_3BO_3), 窒素源として尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)を用い h-BN を作製した。様々なモル比 r ($r = \text{H}_3\text{BO}_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)の原料粉末を水中で混合・攪拌し, 水を蒸発させることでそれぞれが均一に分散した混合物を得た。この混合物を N_2 ガス下で 1000℃まで 4 時間で昇温し, 2 時間加熱した。得られた生成物を水で洗浄し, メンブレンフィルター(フィルター孔径 50 nm)でろ過して濾過物を得た。作製した各試料について, XRD パターン, IR スペクトル, CL スペクトル, 透過型電子顕微鏡 (TEM)像を測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に今回作製した試料と市販の h-BN 試料(高純度化学研究所, 粒径 10 μm)の XRD パターンを示す。試料の XRD パターンは r が増加するほど 26° 付近の回折指数 002 のピークがシャープになるとともに, バルクの h-BN と同様の位置に他の回折ピークも現れることが分かった。特に, $r = 2.0$ の試料で回折指数 100, 101 のピークの分裂を最も顕著に観測した。また, 002 ピークは市販の h-BN よりも高角側に位置し, 層間の強い相互作用の存在が示唆された。このことから, $r = 2.0$ の試料が最も高い結晶性を有していると考えられる。しかし, CL スペクトル測定より, 窒素空孔由来の発光強度は $r = 2.0$ の試料が最も大きく, $r = 1.5$ の試料では, 欠陥由来の発光は殆ど観測されなかった。以上のことから, $r = 1.5$ の試料は, 欠陥の少ない結晶構造を有していると示唆される。そこで, 平面の原子秩序を観測するため, $r = 1.5$ で作製した試料を化学剥離し, TEM 観察を行った (Fig.3)。TEM 画像からは, 六角形の規則的な結晶構造を観測した。さらに, その高速フーリエ変換像からは, 2 次の回折点に及ぶ六角形逆格子点を確認した。このことより, $r = 1.5$ の試料で, 欠陥が少なく秩序性の高い二次元平面構造が形成されていることが分かった。

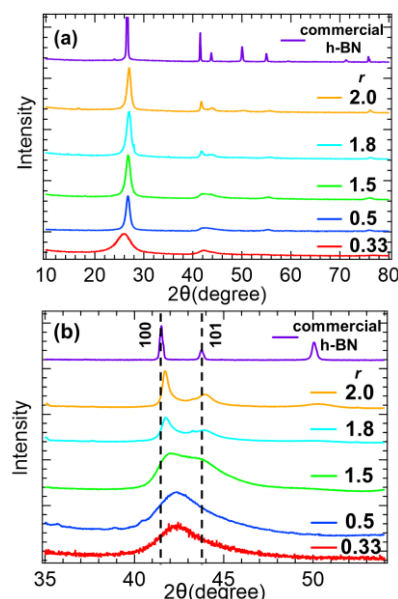
[1] J. Li et al., *Nanotechnology* **24**, 155603 (2013).[2] H. Chen et al., *Angew. Chem. Int. Ed* **58**, 10626 (2019).[3] P. Gross et al., *Chem. Mater.* **31**, 8052 (2019).

Fig. 1 XRD patterns of the commercial h-BN powder (particle size 10 μm) and the synthesized samples prepared from the raw materials with different ratios of $r = (\text{H}_3\text{BO}_3/(\text{NH}_2)_2\text{CO})$. (a) $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (b) $35^\circ < 2\theta < 54^\circ$.

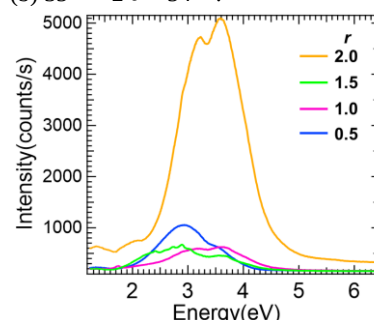


Fig. 2 CL spectrum of the synthesized samples.

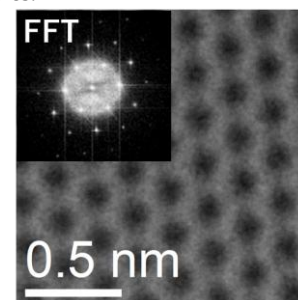


Fig. 3 TEM image and corresponding Fast Fourier Transform (FFT) image of the sample with $r = 1.5$.

有限要素法を用いたイオン交換ガラス及び埋没結晶の 応力場シミュレーション

Simulation of stress field in ion-exchanged glass and buried crystal therein using finite element method

東北大院工¹, 現所属) 京大院工², 現所属) 東北能開大³, 安達 海渡¹, 寺門 信明^{1,2*},
藤原 巧^{1,3}

Tohoku Univ.¹, Present address) Kyoto Univ.², Present address) Tohoku Polytech College³,

Kaito Adachi¹, Nobuaki Terakado^{1,2*}, Takumi Fujiwara^{1,3}

E-mail: terakado.nobuaki.7v@kyoto-u.ac.jp

【緒言】アルカリイオンを含有するガラスに対して、 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ のようなイオンの巨大化を伴うイオン交換処理を施すと、最大で 1 GPa にも達する圧縮応力がガラス表面に出現する。我々は、ガラスに特異なこの応力場を、ガラスの強化ではなく埋没結晶の応力誘起物性制御に利用することを提案し、先行研究では埋没 BaTiO_3 の強誘電転移温度 (120°C) の向上 (10–50°C) を確認した¹⁾。しかし、 BaTiO_3 の埋没形態と内部応力分布、及びそれらが転移温度に与える影響の詳細は不明である。そこで本研究では顕微ラマン分光によって BaTiO_3 の埋没形態を明らかにするとともに、有限要素法を用いてイオン交換過程とガラス及び埋没 BaTiO_3 周囲及び内部の応力発現をシミュレーションし、転移温度向上との関係を調査した。

【実験】ソーダライムガラス板上に BaTiO_3 分散水を滴下した。110°C のホットプレート上で水を蒸発後、約 700°C の電気炉内で加熱することにより、軟化したガラス板表面に BaTiO_3 を埋没させた。その後イオン交換処理によってガラス表面に圧縮応力を付与した。ラマンマッピングによって埋没形態を調査した。有限要素法ソフトウェア (COMSOL Multiphysics) を用いてイオン交換過程と応力分布を調査した。

【結果】ラマンマッピングにおいて、完全埋没した直径 $\sim 2 \mu\text{m}$ の BaTiO_3 を確認した (Fig. 1)。ガラス表面に $\sim 500 \text{ MPa}$ の面内圧縮応力を付与したとき、 BaTiO_3 には、 $\sim 200 \text{ MPa}$ の面内圧縮応力に加えて $\sim 500 \text{ MPa}$ の面直引張応力が印可されることがわかった。これらの異方的応力場と転移温度向上の関係について議論する。

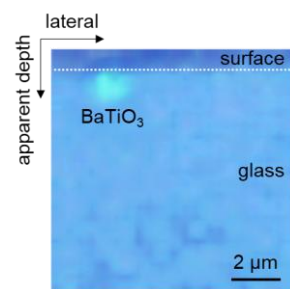


Fig. 1. Overlapping of Raman intensity for characteristic peaks at $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ of BaTiO_3 and $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ of glass plate.

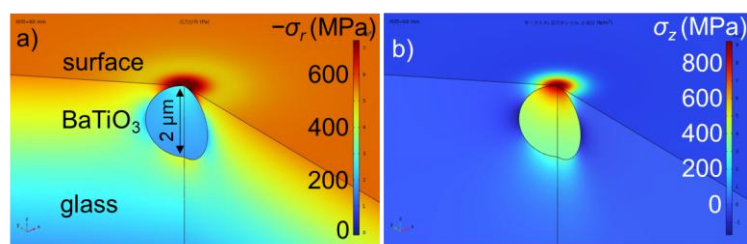


Fig. 2. Finite element analysis of ion-exchange-induced stress field. a) in-plane compressive stress, $-\sigma_r$ and b) out-of-plane tensile stress, σ_z .

1) 安達海渡, 寺門信明, 藤原 巧, 第 65 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (アクロス福岡, 2024 年 11 月 7 日–8 日).

無毒元素のみで実現する酸化物バルクガラスの n 型伝導

n-type conductivity in oxide bulk glasses realized only of non-toxic elements

愛媛大院理工¹, 東京科学大元素 MDX セ², 愛媛大 GRC³, 東京科学大フロンティア研⁴,
東京科学大 CRP⁵,

○光井 和輝¹, 今田 壮太¹, フ ゾンシュ², 井上 紗綾子³, 片瀬 貴義², 平松 秀典^{2,4}, 斎藤 全^{1,5}
Ehime Univ.¹, MDX ES Science Tokyo², Ehime GRC³, MSL Science Tokyo⁴, MSL CRP Science Tokyo⁵,

○Kazuki Mitsui¹, Sota Imada¹, Zhongxu Hu², Sayako Inoue³, Takayoshi Katase²,

Hidenori Hiramatsu^{2,4}, Akira Saitoh^{1,5}

E-mail: k814001x@mails.cc.ehime-u.ac.jp

近年、通信ネットワークの高速化・大容量化を背景に、電気信号の一部を光信号に置き換える光電融合デバイスが開発された[1]。CPU やメモリからの電気信号(ON/OFF)を、光変調素子を介することで、光による高速な ON/OFF 制御が可能となる。現行技術では、光変調素子として異種材料(SiO₂ ガラス、結晶 Si)を用いており、熱膨張の不一致を緩和するために複雑な多層構造や精密なリソグラフィ行程を要する。そこで、光透明性と電子伝導性を備えた酸化物バルクガラスが実現すれば、光変調・光導波・電極を、ガラスで一体化できる。

我々はこれまでに、無毒元素のみで構成される 10Fe₃O₄-45Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラスにフッ素を添加することで、室温において $\sim 10^{-2}$ S/cm の導電率を実現してきた[2, 3]。特に、21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラスの電子輸送特性は、400°C においてホール移動度 ~ 0.5 cm²/(V·s)、キャリア密度 $\sim 3 \times 10^{17}$ cm⁻³であった[3]。熱活性化型の電子ホッピング伝導により、Fe²⁺/Fe³⁺準位のエネルギー間を伝導する。本発表では、21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラス[3]に加えて、水素による強還元雰囲気下で作製した、室温導電率 $\sim 10^1$ S/cm を有する WO₃-P₂O₅ 系ガラスの電子輸送特性を明らかにした。

図 1 に、21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラスおよび 80WO₃-20P₂O₅ ガラスの導電率の温度依存性を示す。フッ素添加 21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ は室温導電率 $\sim 10^{-2}$ S/cm、水素添加 80WO₃-20P₂O₅ は $\sim 10^1$ S/cm を示し、Seebeck 係数の符号はともに負であった。特に、80WO₃-20P₂O₅ ガラスの Seebeck 係数は -20 μ V/K であり、温度に依存しないため、キャリア密度は $\sim 10^{21}$ cm⁻³と推定している。

電子輸送測定と構造解析(XPS, TEM, EPR 測定)より、21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラスと 80WO₃-20P₂O₅ ガラスを比較すると、前者では混合原子価(Fe²⁺, Fe³⁺)によるホッピング伝導が支配的であり、熱活性化型半導体である。一方で、後者は WO₃ ナノ結晶の存在と水素による酸素欠陥導入が電子ドナーとして高導電率化に顕著に寄与する縮退半導体である。特に 80WO₃-20P₂O₅ ガラスは、光学バンドギャップが ~ 2.6 eV であり、一部可視光と近赤外光を透過するため、光電融合デバイスに応用できる。

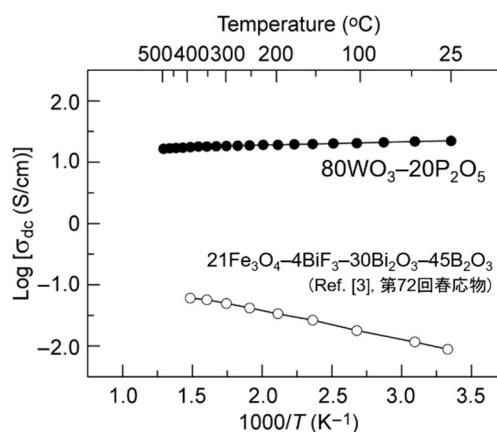


Fig. 1. The dc conductivities of the 21Fe₃O₄-4BiF₃-30Bi₂O₃-45B₂O₃ and 80WO₃-20P₂O₅ glasses as functions of reciprocal (bottom axis) and measurement (top axis) temperatures.

[参考文献] [1] Ranno *et al.*, ACS Photonics., **9**, (2022) 3467-3485. [2] Mitsui *et al.*, J. Appl. Phys., **134**, (2023) 075101-1-075101-6. [3] Mitsui *et al.*, J. Appl. Phys., **136**, (2024) 2351041-1-2351041-8.

スズリン酸ガラスの低温焼結における雰囲気の影響

Effect of Atmosphere on the Low-Temperature Sintering of Tin Phosphate Glasses

長岡技科大 ○(M2) 服部立, 本間剛

Nagaoka Univ. Tech., °Ryu Hattori, Tsuyoshi Honma

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

酸化物系全固体電池の性能向上には正極、負極、固体電解質それぞれの部材内および部材間に存在する内部抵抗を低減する必要がある。特に酸化物は難焼結で弾性率が高いため、ガラスが加熱される際に過冷却状態での粘性流動性を活用した液相焼結および結晶化が有望なプロセスの一つとして期待されている^[1]。スズリン酸 ($\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$) 系ガラスは、単純な二成分ガラスにも関わらずリチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池の負極活物質として機能することが報告されている^[2]。本研究では、鉄イオンを添加したスズリン酸ガラスを、大気および還元雰囲気下で熱処理し、結晶化と微構造の変化を評価した。

本研究では、モル%表記の組成で $1\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SnO} \cdot 39\text{P}_2\text{O}_5$ となるように原料試薬 SnO , Fe_2O_3 , H_3PO_4 を秤量、乾燥を経て 750°C で 30 分間の熔融急冷によりガラスを作製した。その後、粉碎したガラスを一軸加圧成形によって圧粉体を成形し、雰囲気を変えて熱処理を実施した。熔融急冷で得た試料は、融液が冷却時に結晶化した SnP_2O_7 が部分的に確認できるが、ハローも確認できることから多くはガラス状態であると示唆される。Fig. 1 に各雰囲気下、 300°C 、3 h で熱処理した試料の XRD パターンを示す。大気雰囲気下では $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に起因する回折が確認でき結晶化が進行するのに対し、還元雰囲気下では同様の熱処理条件であっても結晶化が抑制されることが明らかとなった。Fig. 2 に各雰囲気下、 300°C 、3 h で熱処理した試料の断面 SEM 像を示す。還元雰囲気下での熱処理では、大気雰囲気下での熱処理と比較してガラスの軟化と焼結がより顕著に進行し、粒界がなく平滑な断面を形成していることが確認できる。大気雰囲気下では、 300°C 、3 h で結晶化することでガラス特有の粘性流動性が低下することが示唆される。

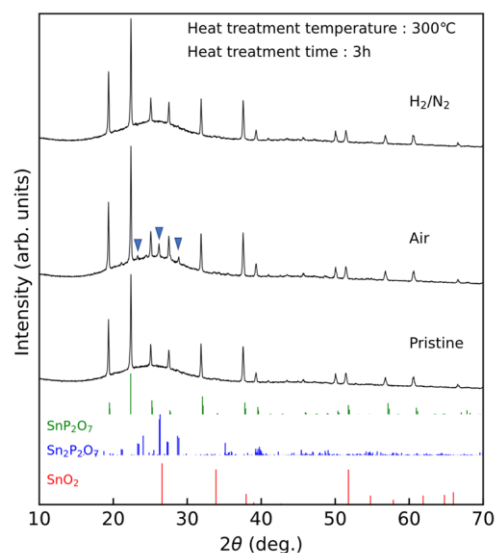


Fig. 1 XRD patterns of samples after heat treatment at 300°C for 3 h under various atmosphere.

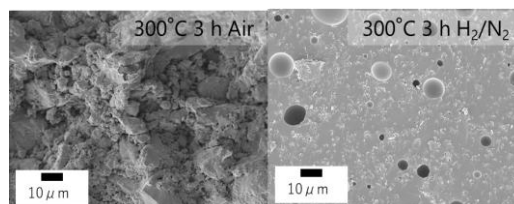


Fig. 2 Cross section SEM image of the glass pellets after heat treatment.

[1] H. Yamauchi et al., Sci. Rep. 10 9453(2020).

[2] H. Yamauchi et al., J. Electrochem. Soc. 160, A1725(2013).

フェムト秒レーザー照射によるテルライトガラス中の Te 結晶析出への ZnS および SnO₂ 添加の影響

Influence of ZnS and SnO₂ on Femtosecond Laser Induced Tellurium Precipitation in Tellurite Glass

科学大¹, 核融合研² °(M1)金 ナムギョン¹, 岸 哲生¹, 富田 夏奈¹, 矢野 哲司¹,
川口 晴生², 上原 日和

Science Tokyo¹, NIFS², °(M1) Namkyong Kim¹, Tetsuo Kishi¹, Kana Tomita¹, Tetsuji Yano¹,

Haruki Kawaguchi², Hiyori Uehara²

E-mail: kim.n.2d1f@m.isct.ac.jp

テルル結晶は p 型半導体として優れた特性を持っているが高品質な薄膜形成が難しい[1]. テルライトガラスは標準還元ポテンシャルが +0.530 であり他のガラスと比べて高く[2], 還元剤を入れることでガラス内部にテルルの結晶を析出させることができる[3]. 我々はこれまでにテルライトガラスにフェムト秒 (fs) レーザーを照射することで照射領域に、繋がった Te 結晶を析出させることに成功した[4]. しかし、湿気の少ない雰囲気では Te 結晶の析出量が低下すること、Te 結晶の抵抗値より一桁高いことなどの問題点があった. 本研究では、テルライトガラスに ZnS および SnO₂ を添加することでガラス中の酸化還元状態を変化させ、fs レーザー照射による Te 結晶析出量を制御することを目的とした.

通常の熔融急冷法により $x\text{ZnS}/y\text{SnO}_2$ 添加 $10\text{K}_2\text{O}-10\text{WO}_3-80\text{TeO}_2$ ガラス (mol%) を作製した ($x=0.1-1.0, y=0.4-2.0$). $x=0.4, y=0$, $x=0, y=0.4$, $x=0.4, y=0.4$ の 3 つの試料の表面に対して、fs レーザー (波長: 1040 nm, 繰り返し: 100 kHz, ピーク幅: 400 fs, スポットサイズ: 3 μm , 平均出力: 20 mW, 走査速度: 10 mm/s) を走査しながら照射した. 照射前後での顕微ラマンスペクトル (励起光源: 532 nm, スポットサイズ: 3 μm) を測定した.

ZnS を単独で添加した場合、 $x=0.4$ でガラスの一部が茶色になった. 茶色部分のラマンスペクトルからガラス中にテルル結晶が析出していることがわかった. 一方、 $x=y=0.4$ 試料では、 $x=0.4$ よりも透明性が高く、茶色のムラは現れなかった.

Figure 1 は fs レーザー照射後のラマンスペクトルである. スペクトルは面積で規格化してある. いずれの試料にも 120 と 140 cm^{-1} に Te 結晶由来のシャープなピークと 670 cm^{-1} に母ガラス由来のブロードなピークが確認できる. Te 結晶由来のピーク強度は、SnO₂ 添加 < ZnS

添加 < ZnS/SnO₂ 共添加の順で増加した. この fs レーザー照射条件では、ZnS と SnO₂ を共添加することでテルル結晶の析出量が増加しており、ガラス組成を適切に選択することで、効率的にテルル結晶を析出できることが明らかになった. 講演では、レーザー出力や走査速度がテルル結晶析出に与える影響についても述べ、その析出メカニズムについて議論する.

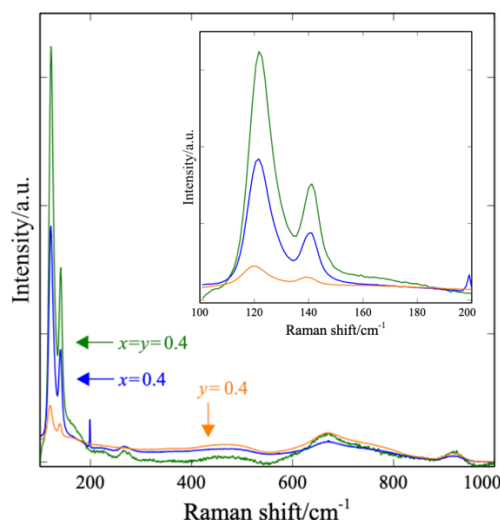


Figure 1 Raman spectra of fs laser irradiated $x\text{ZnS}/y\text{SnO}_2$ -doped $10\text{K}_2\text{O}-10\text{WO}_3-80\text{TeO}_2$ glass. The inset image is enlarged Raman spectra in the 100–200 cm^{-1} range. The intensity is normalized by area.

参考文献

- [1] Z. Shi, et al. Nano-Micro Lett. 2020. **12**. 99.
- [2] Atkins PW. Shriver DF. Inorganic Chemistry. 5th. New York: Oxford University Press. 2010.
- [3] Renato Crigolon Capelo, et al. Journal of Materials Research and Technology. 2024. **13**.
- [4] Torun Gözden, et al. Physical Review Materials. 2021. **5**.

シリカガラス中の格子間塩素酸化物分子による F₂ レーザー誘起紫外光吸収 F₂ laser-induced ultraviolet optical absorption of interstitial chlorine oxide molecules in silica glass

Latvia 大¹、パリ工科大²、都立大³ Linards Skuja¹、Nadège Ollier²、○梶原 浩一³、
Ivita Bite¹、Madara Leimane¹、Krisjanis Smits¹、Andrejs Silins¹
Univ. Latvia¹, Inst. Polytech. Paris², TMU³ Linards Skuja¹, Nadège Ollier², ○Koichi Kajihara³,
Ivita Bite¹, Madara Leimane¹, Krisjanis Smits¹, Andrejs Silins¹
E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 塩素は合成シリカガラス中の主要不純物であり、SiCl₄ などのケイ素源や Cl₂、SOCl₂ などの脱水剤から混入する。塩素は酸素との光化学反応によって種々の塩素酸化物を生じるが、それらとシリカガラスの光学損失との関係には不明な点が多い。また、シリカガラスの ~4–7 eV の紫外光吸収帯の同定は不十分であり、弱吸収でも光路長の長い光ファイバーでは問題となりうる。今回、F₂ レーザー照射した酸素過剰無水シリカガラスで格子間塩素酸化物による紫外光吸収帯を同定した結果 [1] について報告する。

実験 SiCl₄ を酸素プラズマ酸化して合成した格子間 O₂、Cl₂ を含む無水シリカガラスに室温で F₂ レーザー照射 (~118 J cm⁻²) を行った。照射後等時間熱処理 (各温度 15 分) を行い、熱処理前後で光吸収および Raman 測定を行った。

結果と考察 Fig. 1 に等時間熱処理による光吸収スペクトル変化を示す。照射によって ≥4 eV に明瞭な吸収帯が現れたが、熱処理すると次第に消失した。強度変化の小さい ~3.78 eV の吸収帯は格子間 Cl₂ に帰属される。Fig. 2 に差スペクトルを示す。200°C 熱処理による変化は格子間 O₃ [2] の熱分解による。200–300°C 間での ~3.5 eV の吸収の微増は OCIO [3] の生成によると考えられる。300–400°C 間での変化は ClCIO [4] および ClOCl [5] の光吸収スペクトルと符合しており、これらの熱分解によると考えられる。なお、格子間 ClCIO の ~954 cm⁻¹ の Raman ピークは 300–400°C 間での強度減少が確認された。ClCIO、ClOCl のピーク光吸収断面積はそれぞれ ~1.3×10⁻¹⁷ cm² [4]、~2.0×10⁻¹⁸ cm² [5] であり、値の大きい前者は光学損失への寄与が大きいと予想される。

謝辞 本研究の一部は東京工業大学フロンティア材料研究所共同利用研究の支援を受けて行われた。

- [1] L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, I. Bite, M. Leimane, K. Smits, A. Silins, *Phys. Status Solidi A* **218**, 2100009 (2021).
[2] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 302 (2000).
[3] A. Wahner, G. S. Tyndall, A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **91**, 2734 (1987).
[4] K. Johnsson, A. Engdahl, B. Nelander, *J. Phys. Chem.* **99**, 3965 (1995).
[5] D. K. Papanastasiou, K. J. Feierabend, J. B. Burkholder, *J. Chem. Phys.* **134**, 204310 (2011).

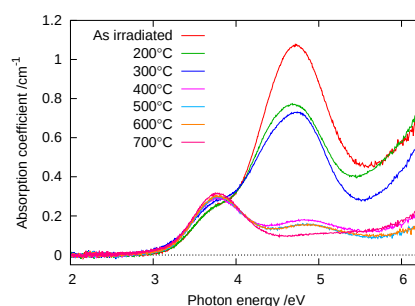


Fig. 1: Optical absorption spectra of the irradiated sample subjected to isochronal annealing for 15 min at each temperature.

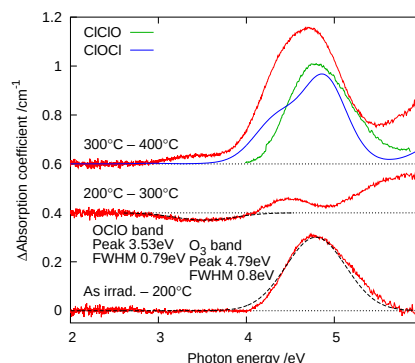


Fig. 2: Difference optical absorption spectra of those shown in Fig. 1.

レーザー援用気中溶融法による光共振用希土類イオン添加 $K_2O-WO_3-TeO_2$ 系ガラス微小球の作製Fabrication of rare-earth ion-doped $K_2O-WO_3-TeO_2$ glass microspheres for optical resonance by laser-assisted in-flight melting科学大¹, ^{○(M1)}遅澤 夏月¹, 岸哲生¹, 富田夏奈¹, 矢野哲司¹Science Tokyo¹, ^{○(M1)}Kazuki Osozawa¹, Tetsuo Kishi¹, Kana Tomita¹, Tetsuji Yano¹

E-mail: osozawa.k.8e36@m.isct.ac.jp

【緒言】ガラス微小球は Whispering Gallery Mode (WGM) に基づく光共振により、光を微小空間に高い効率で閉じ込めることで、微小レーザー素子や化学・バイオセンサーとしての応用が見込まれている。テルライトガラスは高い屈折率と希土類の溶解性を有することから、光共振用微小球として優れた特性が期待できる。ガラス微小球の作製方法としては、火炎噴霧法^[1]やレーザー加熱法^[2]などがあるが、前者は加熱条件の制御が困難なこと、後者は球の作製効率が低い。そこで本研究では、新たにレーザー援用気中溶融法を開発し、テルライトガラス微小球を作製した。

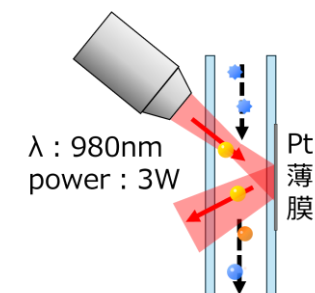
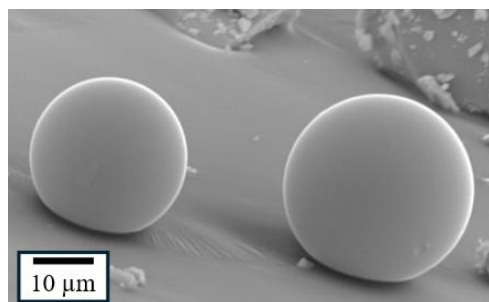
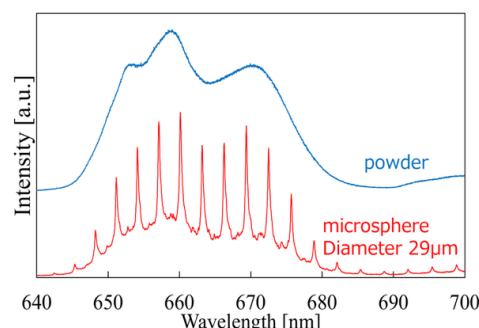


Fig.1 Schematic diagram of laser-assisted in-flight melting

【実験】溶融急冷法により $2.5Er_2O_3$ 添加 $10K_2O-10WO_3-80TeO_2$ (mol 比) ガラスを作製し、粉碎、篩分けにより、粒径 $25\sim75\mu m$ のガラス粉末とした。内径 $0.6mm$ 、外径 $1.0mm$ のガラス製キャピラリーの外壁にスパッタにより Pt 薄膜を形成した。キャピラリー内でガラス粉末を自由落下させ、Pt 薄膜に波長 $980nm$ のレーザーを集光照射することで、熱伝達により間接的にガラス粉末を加熱した (Fig.1)。得られた試料の SEM 観察および発光スペクトル測定を行った。また、レーザーによる直接加熱 (光吸収) の影響を調査するために、波長 $980nm$ に吸収ピークを持たない Nd_2O_3 添加ガラスについても同様の実験を行った。

【結果と考察】Fig.2 は作製した試料の SEM 画像である。非常に滑らかな表面を有する直径 $20\sim60\mu m$ の微小球が得られた。画像解析から求めた真球度 (=短軸/長軸) は 0.98 以上であり、高い真球度を有していた。波長 $532nm$ のレーザーで直接励起により、 Er^{3+} 添加ガラス微小球の光共振特性を評価した結果、得られた微小球 15 個のうち 14 個が Fig.3 のような WGM 共振による周期的な鋭いピークを示した。したがって、この手法では高い歩留まりで真球度の高いガラス微小球を作製できるといえる。また、本手法により Nd_2O_3 添加ガラスでも微小球を作製できたため、ガラス自身がレーザー光を吸収しなくても球状化でき、幅広い組成でのガラス微小球の作製が可能であることがわかった。講演では得られたガラス微小球の光共振特性についても述べる。

Fig.2 SEM image of Er^{3+} -doped tellurite glassFig.3 Fluorescence spectra of Er^{3+} -doped tellurite glass powder and microsphere

【参考文献】

- [1] A. Domanicka et al., *Ceramics International* 40, 6005-6012 (2014)
- [2] Y. Ruan et al., *Optics Express* 22, 11995-12006 (2014).

ハイスループットマイクロ溶融システムによる $\text{AO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SrO-SiO}_2$ 系のガラス化範囲の調査

($\text{A}=\text{Ti, Zn, Nb, Ta, W, Al}$) $\sim\text{ZrO}_2$ の溶解度限界とガラス構造の関係～

Investigation of the glass forming region of AO_x doped $\text{ZrO}_2\text{-SrO-SiO}_2$ by high-throughput micro-melting system ($\text{A}=\text{Ti, Zn, Y, Nb, Ta, W, Al}$) $\sim$ Relation between solubility limit of ZrO_2 and glass structure

科学大¹, [○]岸 哲生¹, 大澤 徹平¹, 富田 夏奈¹, 矢野 哲司¹

Science Tokyo.¹, [○]Tetsuo Kishi¹, Teppei Osawa¹, Kana Tomita¹, Tetsuji Yano¹

E-mail: tkishi@mct.isct.ac.jp

[諸言] ガラスはほとんどの元素が構成成分となり得る材料であり、その設計指針となるガラス化範囲の調査には膨大な時間と労力を要する。そこで、我々はスラリーコンビナトリアル法とマイクロウェルにより、組成の異なる大量の試料の秤量・混合・溶融から評価までを微小サイズで一括して行うハイスループットマイクロ溶融システムの開発を進めている。本研究では、 $\text{AO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SrO-SiO}_2$ 系ガラス ($\text{A}=\text{Ti, Zn, Nb, Ta, W, Al}$) 対象とした。大量の試料から XAFS (X-ray Absorption Fine Structure: X 線吸収微細構造) および Raman スペクトルを取得し、それらに対して多変量解析を施すことで、構造変化の定量的な抽出を試み、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、 $\text{Na}_2\text{O-SrO-SiO}_2$ 系ガラスを作製した。これを粉砕し、EtOH を溶媒に分散させガラススラリーとした。同様に、各種酸化物 (TiO_2 , ZnO , Y_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Al_2O_3) スラリーを作製した。酸化物スラリーをガラススラリーに比率を変えて混合し、Pt-Au マイクロウェルに塗布し乾燥させた。その後、 1450°C で 2 時間熱処理して炉から取り出し、室温で放冷することで直径約 2～3mm の組成傾斜試料群を有するマイクロウェル基板を得た。各試料の XAFS およびラマン分光測定を行った。Raman 分光測定では、励起光として波長 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た。

[結果と考察] 図 1 に $\text{A}=\text{Zn}$ および Ta 試料群におけるガラス化範囲を示す。 ZnO を添加した試料では、 ZnO が 40mol%まで加えても ZrO_2 のガラスへの溶解度限界はほぼ変化していなかった。つまり、 ZnO と ZrO_2 は互いに競合することなく広い組成範囲でガラス化した。 $\text{A}=\text{Ti}$ および Y も同様の傾向を示した。一方、 Ta_2O_5 を添加した試料では、 Ta_2O_5 を数 mol%添加すると結晶化により失透した。 Ta_2O_5 は ZrO_2 の溶解度を大きく低下させることがわかる。この傾向は、 $\text{A}=\text{Nb, W, Al}$ の試料群においても同様であった。講演では、以上のガラス化範囲の傾向の起源について、XAFS および Raman スペクトル解析から得られた構造変化を基に議論する。

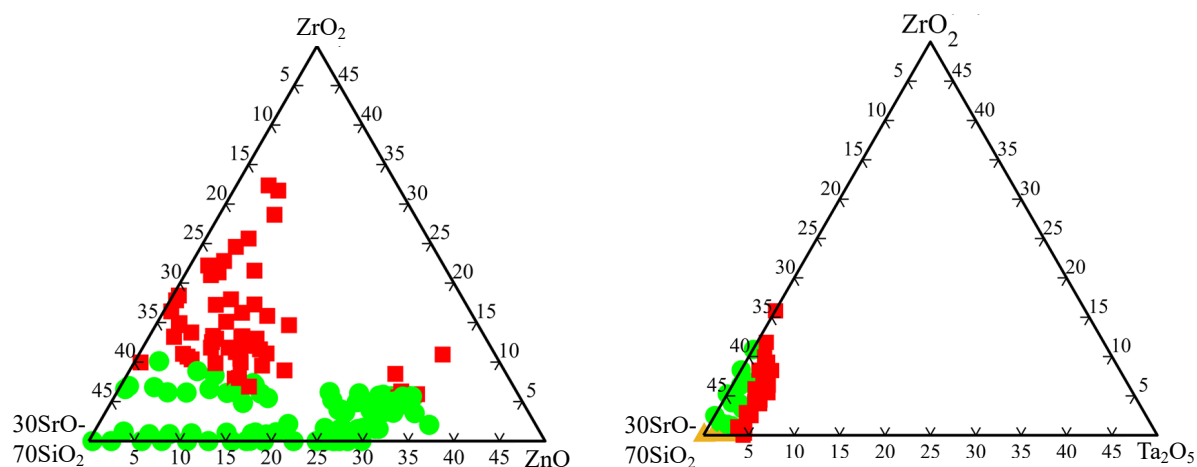


Figure 1. Glass forming region in (a) ZnO – and (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-SrO-SiO}_2$ system in molar ratio. Green circle: transparent, red square: opaque, yellow triangle: translucent.

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。

分子動力学による熱処理法と Voronoi 法で生成した多結晶 ZrO_2 の比較

Science Tokyo 物質, $^{\circ}(\text{M}2)$ 四十八願 友希¹, 亀田 恵佑¹, 伊原 学¹, Sergei Manzhos¹

E-mail: manzhos.s.aa@m.titech.ac.jp, ihara@mct.isct.ac.jp

緒言：材料内部の粒界を含むマイクロ構造は物性に影響を及ぼし、デバイス性能を左右する。例えば、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) に用いられるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) では、粒界における酸化物イオン伝導率がバルクに比べて低下することが知られている^[1]。こうした粒界の影響を詳細に調べるためには、原子レベルの粒界構造モデルが必要である。セラミックスのマイクロ構造・粒界の主な作成手法には、Voronoi 法^[2]や分子動力学 (MD) 法がある。Voronoi 法は短時間で多結晶体の構築が可能という利点があるが、物理的に意味のある粒界ではない可能性がある^[3]。MD 法ではより自然な粒界分布を作成できる。例えば、熔融後に冷却する熱処理を MD 法で再現することで、金属またはシリコンなど単体の材料では粒界モデルを構築できる^{[3],[4]}。しかしこれまで、この手法は化合物のセラミックには応用できなかった。そこで我々は、面方位を無作為に決定した複数の微小固定核をモデルに導入して熱処理を行う「微小固定核ランダム法」を開発し、既往の実験結果に近いミラー指数分布を示す酸化チタンの粒界構造の構築に成功した^[5]。本手法は酸化チタン以外のセラミックにも応用できると期待されるものの、これまで報告例はない。

そこで本研究では、微小固定核ランダム法を用いて酸化ジルコニウム (ZrO_2) 多結晶モデルを構築するとともに、Voronoi 法で構築したモデルとの比較検討を目的とした。

手法：約 50 万原子の立方晶 ZrO_2 モデルを用意した。MD 計算では、 ZrO_2 モデル中に座標を固定した約 1000 原子の核モデルを 3 個導入した。MD 計算には藤井進らが開発した力場^[6]を使用した。融解温度を 3200 K とし、冷却温度を 1000 K から 2500 K の範囲で 100 K 刻みで変化させて多結晶モデルを作成した。Voronoi 法では、約 50 万原子の立方晶 ZrO_2 モデルを幾何学的に 10 分割し、各領域に単位格子をランダムに配置することで多結晶モデルを作成した。

結果・考察：MD 計算で得られた ZrO_2 モデルの融点は 3200 K であり、実験値 2988 K^[7]と比べて比較的近い結果が得られた。冷却温度が 2300 K 以上ではアモルファス状態となったが、2300 K 未満では微小固定核と同じ立方晶の ZrO_2 多結晶状態となった。Figure 1 に Voronoi 法と MD を使用した微小固定核ランダム法 (冷却温度 2000 K) で構築した 50 万原子 ZrO_2 多結晶モデルを示す。Voronoi 法では高いミラー指数の粒界が多く生成した一方、本手法では低いミラー指数の粒界が多く生成した。実際の立方晶 8YSZ 多結晶でも (111) や (110) などの低いミラー指数の粒界が観察されているため^[8]、Voronoi 法と比べて本手法は既往の実験結果に近いミラー指数分布を示す ZrO_2 多結晶モデルを構築できることが分かった。MD 法と Voronoi 法で生成された多結晶 ZrO_2 の機械的特性を比較した結果についても報告する。

謝辞：本研究の一部は Greater Tokyo Innovation Ecosystem GTIE GAP Fund 2024 Explore Course の支援によって行われた。本研究は、カナダの計算資源提供機関 Compute Canada と東京工業大学学術国際情報センターのスーパーコンピュータ TSUBAME4.0 を利用して実施されました。

参考文献：[1] *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 184301; [2] *J. Comput. Phys.* 32 (1979) 137; [3] *Nat. Commun.* 8 (2017) 10; [4] *CrystEngComm* 20 (2018) 3569; [5] *Comput. Mater. Sci.* 239 (2024) 112989; [6] *Comput. Mater. Sci.* 233 (2024) 112722; [7] *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 2032; [8] *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 2925

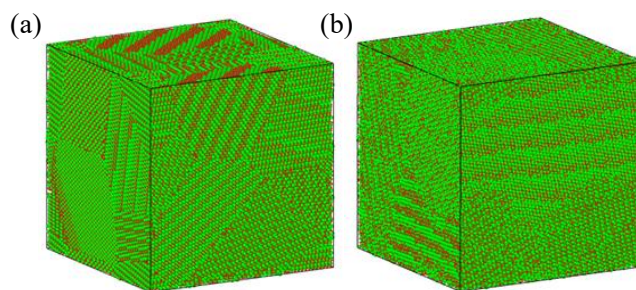


Figure 1. Polycrystalline ZrO_2 structures of 500,000-atoms obtained by (a) Voronoi and (b) the MD methods. The red and green spheres are O and Zr atoms.

Zr 基金属ガラスと Zr 多結晶金属の酸化過程と深さ元素分布の比較

Comparisons of the oxidation process and depth profile between Zr based Bulk Metal Glass and Zr polycrystal metal

弘前大院理工¹, Orbray² ◯平井太恩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で、熱酸化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じる。また、表面色は熱酸化時の条件によって黄から青色へと変化するが、多層化による表層酸化膜の飽和現象が多様な表面色の発現を妨げていた[1]。そこで本研究は、熱酸化した Zr 基 BMG と Zr 多結晶金属の表面色や表面近傍の元素組成を測定分析し、酸化過程や深さ方向の元素分布を比較・評価した。

実験方法 用いた試料は、Zr55BMG ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$)と Zr 多結晶金属であり、 360°C で 120～960 分、30 Pa の N_2O 雰囲気中で熱酸化させたものを作製した。その後、可視光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(AES)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、実測の反射率データと比較した。

実験結果 図 1 上図は熱酸化した Zr55BMG 試料、下図は Zr 金属試料の写真であり、それぞれ左から 120 分、240 分、480 分、960 分熱酸化した結果である。120 分から 240 分では Zr55BMG の酸化膜厚は Zr 金属よりも厚いが、その後 Zr55BMG は酸化膜の多層化による ZrO_2 表面層の飽和が生じ、その結果 480 分では両者の膜厚はほぼ等しくなり、960 分では、逆転することがわかった。さらに当日は、AES による深さ元素分布測定から、両試料の酸化膜／バルク界面における ZrO_2 濃度勾配の比較及び多層膜モデルを利用した濃度勾配を組み込んだ計算による反射率の評価についても議論する。

[1] 平井、鷲、遠田、富樫、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、2025 年 3 月

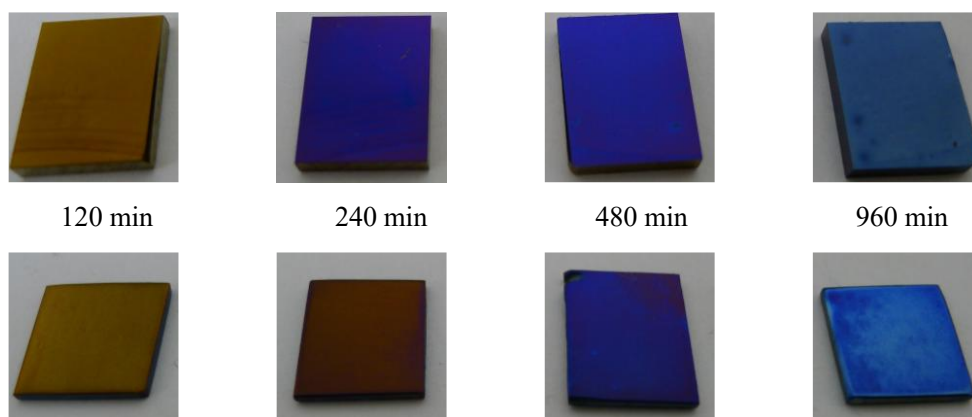


Fig. 1 Photos of thermally-oxidized Zr55 BMG (upper) and Zr metal (lower) samples at 360°C .

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(口頭講演) : 16.2 エナジーハーベスティング

[9a-N405-1~6] 16.2 エナジーハーベスティング

[9a-N405-1]

ゴム材料を積層させた PZT の載荷時における面方向変形

○太田 達哉¹、間々田 祥吾¹ (1.公益財団法人鉄道総合技術研究所)

[9a-N405-2]

接触分離型TENGの電場・回路連成シミュレーションの構築

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

○(D)周 青陽¹、乙出 将広¹、生野 孝¹ (1.東京理科大)

[9a-N405-3]

自己組織化エレクトレットの表面電位制御に関する検討

○小嶋 光翔¹、森畠 実¹、熊谷 龍²、河村 宗真¹、細井 覚¹、田中 有弥²、山根 大輔¹ (1.立命館大、2.群馬大)

[9a-N405-4]

n-Siとのバリア障壁により推定したB-doped In_2O_3 の仕事関数

○矢崎 結也¹、相川 慎也¹ (1.工学院大学工)

[9a-N405-5]

ナノ構造 TiO_2 膜をフローチャネルに用いた水分駆動型発電デバイスの開発

○玉木 敦也¹、萩原 学¹、藤原 忍¹ (1.慶大理工)

[9a-N405-6]

温度変化からのエナジーハーベスティングを可能とするマルチレドックスシステムの構築

○(M2)栗脇 賢¹、衛 慶碩^{2,3}、小柴 康子^{1,4}、秋山 吾篤^{1,4}、舟橋 正浩^{1,4}、堀家 匠平^{1,2,4,5} (1.神戸大院工、2.産総研材料基盤、3.筑波大院理、4.神戸大先端膜工学セ、5.神戸大環境セ)

ゴム材料を積層させた PZT の載荷時における面方向変形

Horizontal Deformation of PZT Compressed by 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

圧電効果を有するチタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZT）の上下にゴム材料を積層させ、圧縮方向に繰り返し載荷した場合、金属などの剛体を積層させて載荷するよりも出力される電荷が増大することがわかっている¹⁾。この要因として、圧縮時にゴム材料が面方向に広がる変形に PZT が追従して変形することにより、PZT が圧縮方向と垂直方向に変形することによって圧縮方向に電荷が発生するモード（以下、31 モード）を伴うため、発生する電荷が増大したと推察した。そこで、PZT の圧縮面にひずみゲージを貼り付け、PZT の面方向の変形量を測定した結果を報告する。

2. 実験方法

ゴム材料を積層させて PZT を載荷するために、図 1 に示すような PZT-ゴム積層体を作製した。その際、PZT の面方向の変形量を測定するため、図 2 に示すように PZT にひずみゲージ（FLAB-2、(株)東京測器研究所製）を貼り付けた。PZT には直径 50mm、厚さ 2mm の板材を用い、ゴム材料には直径 30mm、厚さ 1mm、2mm、5mm の 3 種類の天然ゴムを用いた。動的加振試験機を用いて PZT-ゴム積層体に中心荷重 1300N、荷重振幅 100N、周波数 10Hz（正弦波）の繰り返し荷重を加え、PZT から発生する電荷と面方向のひずみを測定した。圧電ひずみ定数 d_{33} は、発生した電荷振幅を荷重振幅で除して求めた。

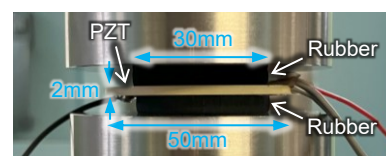


図 1 PZT-ゴム積層体



図 2 ひずみゲージの貼付け

3. 結果

ゴム材料の厚さを変化させた場合の d_{33} とひずみ振幅の測定結果を図 3 に示す。図には、直径 30mm の金属によって直接 PZT を載荷した場合の結果をゴム材料の厚さ 0mm として併せて示す。図より、ゴム材料の厚さが大きくなるほど、 d_{33} が増大している。それに対し、PZT の面方向のひずみ振幅は、ゴム材料の厚さ 1~5mm では、ゴム材料の厚さが大きくなるほど小さくなっている。ただし、ゴム材料の厚さ 0mm では、他より大きなひずみ振幅となっている。

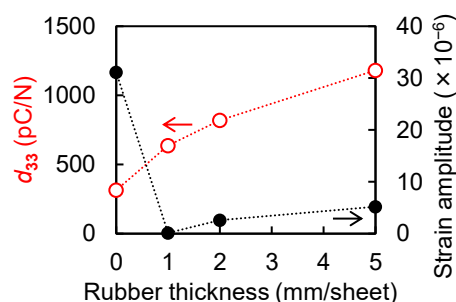


図 3 d_{33} およびひずみ測定結果

この結果については、剛体による圧縮がひずみゲージに加わったことにより、正しく値が測定できなかった可能性が考えられる。今後、本手法を用いることで、ゴム材料を積層させて PZT を繰り返し載荷した場合に発生する電荷の 31 モードによる影響を考察していく。

4. まとめ

ゴム材料を積層させて PZT を載荷する場合に、ゴム材料の厚さが大きくなることによって PZT の面方向のひずみの変化が大きくなることがわかった。

- 1) 太田達哉、間々田祥吾：ゴム材料の積層による PZT の圧電性能向上、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、講演予稿集、14-026 (2024)。

接触分離型 TENG の電場・回路連成シミュレーションの構築

Modeling of a Coupled Electrostatic–Circuit System for Contact–Separation TENG

東理大先進工^{1,°}(DC)周 青陽¹, 乙出 将広, 生野 孝¹

Tokyo Univ. of Sci.^{1,°}(DC)Qingyang Zhou¹, Masahiro Otsude¹, Takashi Ikuno¹

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

【研究背景】トライボ発電素子 (TENG) は、摩擦帯電と静電誘導を組み合わせる機械的エネルギーを電気に変換するエネルギーハーベスティング技術である。低コスト、軽量、低周波数への対応という点から、ウェアラブル電子機器や環境モニタリングなど多様な分野への応用が期待されている。近年の研究で出力性能は大幅に向上したが、界面での電荷挙動や動的な電場相互作用が複雑であるため、TENG の発電メカニズムは十分に理解されていない。本研究では、有限要素法 (FEM) を用いて、TENG の電場分布・電位変化・電荷移動・出力応答を詳細に解析可能な電場・回路連成モデルを構築した。このプラットフォームは、摩擦材料の組み合わせ、電極構造、外部抵抗、さらには接触・分離運動関数などのパラメータを柔軟に変更可能であり、様々な応答解析と機能設計に活用できる。

【実験方法】本研究では、COMSOL Multiphysics® 6.2 を用いて、Electrostatics モジュールと Electrical Circuit モジュールを連成させた TENG のマルチフィジックス解析モデルを構築した。このモデルでは、内部の空間電場分布と外部回路の電圧・電流応答を同時に再現でき、接触・分離型 TENG の動作を高精度に解析可能である。接触・分離運動は時間関数として入力され、電極間距離や容量の変化を通じて、電荷移動および電圧出力の時間応答を連続的に評価できる。今回、外部には $1\text{ k}\Omega \sim 10\text{ G}\Omega$ の負荷抵抗を接続し、実環境を模擬した。さらに摩擦材料、電極構造、運動プロファイルなど複数の設計条件を変更することで、出力波形や平均電圧への影響を系統的に検討した。

【実験結果】構築した TENG 数値モデル(Fig. 1)を用いて、外部回路条件や接触・分離運動関数を変更した場合の出力応答を解析した。材料や電極構造を一定とした上で、運動条件や外部抵抗値を変化させることで、出力電圧波形の違いや電場・電位分布の変化をシミュレーションにより取得することができた。本モデルでは、任意の時間関数や外部素子の設定により、TENG の多様な動作条件を再現できるため、従来の静的モデルに比べて汎用性が高い。また、各条件下での内部電場挙動や電位分布の可視化も可能であり、設計最適化への応用が期待される。

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

謝辞:本研究は JSPS 科研費 JP24KJ2030 及び、守谷育英会の助成を受けたものです。

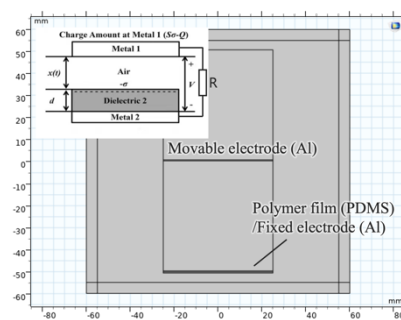


Fig. 1. COMSOL シミュレーション
で使用する TENG モデル

自己組織化エレクトレットの表面電位制御に関する検討

A Study on Surface Potential Control in Self-Assembled Electrets

立命館大¹, 群馬大² ○(M1)小嶋 光翔¹, (B)森島 実¹, (M1)熊谷 龍², (M1)河村 宗真¹,
(M2)細井 覚¹, 田中 有弥², 山根 大輔¹

Ritsumei Univ.¹, Gunma Univ.², °Mitsuto Kojima¹, Minori Morihata¹, Ryu Kumagai²,
Shuma Kawamura¹, Satoru Hosoi¹, Yuya Tanaka², and Daisuke Yamane¹

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

はじめに 当研究グループは、荷電処理を不要とする自己組織化エレクトレット (SAE: Self-Assembled Electret) [1]を、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 素子内に半導体プロセスで集積する手法を開発した[2]。この手法により、従来のエレクトレットを用いた MEMS デバイスと比較して、デバイスの小型化や高集積化、生産性向上が期待できる。さらに、SAE の表面電位制御が可能となれば、MEMS センサの高性能化や素子ごとの特性ばらつきの補正といった応用が可能となる。そこで本研究では、光照射技術を用いて、SAE の表面電位を局所的に制御する手法を検討し、その有効性を評価した。

実験方法 SAE 材料の一つである Alq_3 (tris-(8-hydroxyquinolino) aluminium(III)) の平坦膜 (200 nm 厚) を、 $\text{p}^+\text{-Si/SiO}_2$ 基板上に真空蒸着法により成膜したサンプルを作製した (図 1)。その後、マスクレス露光機を用いて、サンプル上に局所的に光 (紫外線) を照射した (図 2)。5 mm × 3 mm のエリアに 3 秒間ずつ光照射を行い、走査型ケルビンプローブ (SKP: Scanning Kelvin Probe) を用いて、サンプル上の光照射エリア全体について、SAE の表面電位を測定した。

結果と考察 光照射した箇所は SAE の表面電位が低下し、光非照射部では表面電位が保持される傾向を確認した。本実験結果は、光照射技術を用いることで、SAE 表面電位およびその空間パターンを精密制御できる可能性を示唆している。

結論と今後の展望 本研究では、SAE 平坦膜に対して光照射を行うことで、SAE 表面電位を局所的に制御する技術の初期検討を実施した。実験結果より、光照射技術を用いることで、SAE 表面電位とその空間パターンを制御できる可能性が示唆された。今後は、本技術を用いた SAE 表面電位パターンニングやその制御精度の評価を実施する。

謝辞 本研究は JST A-STEP JPMJTR22R5、JSPS 科研費 22H01929、三豊科学技術振興協会、大学発新産業創出基金事業 スタートアップ・エコシステム共創プログラム JPMJSF2315、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] Y. Tanaka et al., *Sci. Rep.* 10, 6648 (2020), [2] D. Yamane et al., *Appl. Phys. Lett.* 119, 254102 (2021)

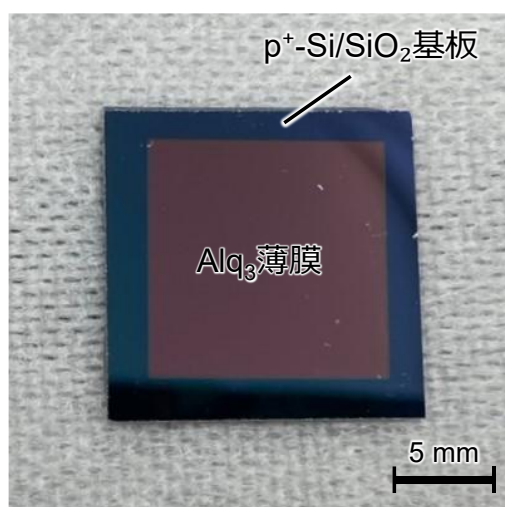


Fig. 1. Photo of the developed Alq_3 film sample.

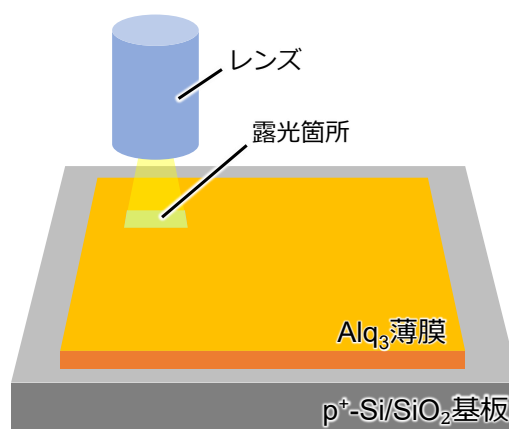


Fig. 2. Schematic of the experiment.

n-Si とのバリア障壁により推定した B-doped In₂O₃ の仕事関数

Work function of B-doped In₂O₃ estimated by a Schottky barrier height at the n-Si interface

工学院大 °(M1)矢崎 結也, 相川 慎也

Kogakuin Univ., Yuya Yasaki, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

次世代のエネルギー源として、環境中に存在する未利用 RF 電磁波が注目されており¹⁾、レクテナをビルの窓へ貼り付けたり、太陽光パネル上へ設置したりすることで、天候に左右されないクリーンエネルギー源として未利用電波を利用することが期待されている²⁾。そのため、この用途でのレクテナでは、透明かつ構造的にフレキシブルな特性を持つことが求められている³⁾。また、未利用電波の RF 帯域に適用するために、量子トンネル効果を導電機構の主因とした金属-半導体-絶縁体-金属(MSIM)ダイオード⁴⁾や、非対称トンネル障壁を有する整流素子⁵⁾が広く研究されている。

本研究では、このトンネル効果の導電機構を生かしつつ、透明かつフレキシブルな材料を用いたトンネル効果ダイオードの製作を目的とする。ここでは、金属部や絶縁部にアモルファス酸化物半導体を用いることを想定し、当研究室で開発した透明かつフレキシブルな半導体である B doped In₂O₃(IBO)の仕事関数が、製作条件によってどのように遷移していくかを、n-Si とショットキー接触させたときの逆方向飽和電流密度により見積もった。

IBO は、n-Si 基板上に RF マグネトロンスパッタリングを用いて、プロセス圧 0.16 Pa を保ちつつ、RF 電力 50 W で成膜した。B の導入は、IBO ターゲット(In₂O₃:95 wt.%, B:5 wt.%)に加え B 粒(純度 99.999%)を用いたコスパッタリング法で行った。成膜条件として、スパッタリング時のガス比(O₂/(Ar+O₂))を 0%, 10%, B 粒を 0 および 2 個ターゲット上に配置をした。電気特性は逆方向バイアスを印加し、室温で測定した。得られた J-V 特性から以下の(1)式を用いてバリア障壁 Φ_B を算出した。その値を用い、(2)式より IBO の仕事関数 Φ_{IBO} を見積もった。

$$\Phi_B = kT \ln(A^*T^2/J_0)$$

(1)

$$\Phi_{IBO} = \Phi_B + \chi_{Si}$$

(2)

ここで、 A^* はリチャードソン係数(112 Acm⁻²K⁻²)⁶⁾、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 χ_{Si} は Si の電子親和力(4.05 eV)である。

Fig. 1 に得られた J-V 特性を示す。B を 2 つ配置しているものといないものとで、酸素分圧が増加するほど逆方向飽和電流密度が減少する同様の結果が得られた。Table 1 に算出された IBO の仕事関数をまとめた。O₂ を 0%から 10%まで増加させると、IBO の仕事関数が増加した。また、この仕事関数の増加は、B コスパッタ量が多いサンプルでより顕著であることが分かった。また、Hall 測定の結果、成膜した条件での IBO のキャリア密度は In₂O₃ と比べて低下したことから、コスパッタ量の多いサンプルは仕事関数がより顕著に増加したものと考えられる。

以上の結果より、スパッタ環境中の酸素比、B のコスパッタ量を調整することでフェルミエネルギーの操作が可能であり、トンネル効果ダイオードへの設計に有意であることが示唆された。

References

1) W. A. Khan, *et al.*, IEEE Sens J, 24, 12(2024)

2) E. Donchev, *et al.*, MRS Energy & Sustainability, 1, 1-34(2014)

3) P. Devisowjanya, *et al.*, Int. J. Microwave Wireless Technolog., 14, 8(2022)

4) A. A. Khan, *et al.*, Microelectron. Eng., 181, 34-42(2017)

5) Y. Matsumoto, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Number 2S (1996)

6) C. A. Dimitriadis, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 66, 502-504(1995)

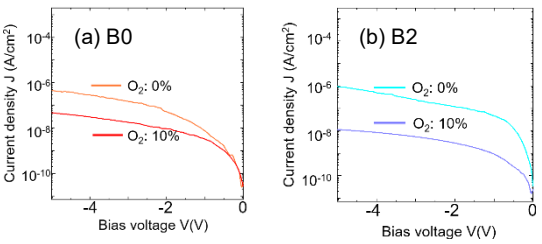


Fig. 1 J-V characteristics of n-Si/IBO Schottky diode.

Table 1 Summary of the estimated work function.

B grains	O ₂ /(Ar+O ₂) (%)	Φ_{IBO} (eV)
0	0	4.59
0	10	4.62
2	0	4.58
2	10	4.65

ナノ構造 TiO₂ 膜をフローチャネルに用いた 水分駆動型発電デバイスの開発

Development of hydrovoltaic devices using nanostructured TiO₂ films as flow channels

慶大理工, °(M2) 玉木 敦也, 萩原 学, 藤原 忍

Keio Univ., °(M2) Atsuya Tamaki, Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara

E-mail: shinobu@apple.keio.ac.jp

近年、カーボンニュートラル実現のため、身の回りの微小なエネルギー源を電力に変換するエナジーハーベスティングの重要性が高まっている。その中で、水分駆動型発電とは地球上の至る所に存在する水や水蒸気の化学ポテンシャルを電力に変換する技術であり、孤立した環境において充電不要な電源として応用できる可能性がある。その発電メカニズムには狭い空間を水が流れる際に発生する流動電位および流動電流が関わっており、実際の発電には、フローチャネルとして多孔質膜が使われる。本研究ではフローチャネルとして TiO₂ ナノ粒子膜をスキージ法により作製し、種々の電極を取り付けたデバイスを用いて水分駆動型発電の一つである水滴下型発電の性能を評価した。

スキージ法により多数のポアを有する膜厚約 11 μm の TiO₂ ナノ粒子膜が FTO 基板上に得られた。この TiO₂ ナノ粒子膜の上面に Al 板または FTO 基板を載せ、水滴下型発電デバイス(Al-NP-FTO, FTO-NP-FTO)を作製した。Fig. 1 に Al-NP-FTO および FTO-NP-FTO にイオン交換水 6 μL を滴下した際に発生した開放電圧(V_{oc}), 短絡電流(I_{sc})を示す。どちらのデバイスでもイオン交換水滴下直後に V_{oc} , I_{sc} ともに最大となるが、それぞれの最大値は Al-NP-FTO の方が大きいという結果が得られた。なぜ電極に依存した性能を示すのかを調べるため、TiO₂ ナノ粒子膜の代わりにスペーサーを用いて 2 つの電極の間に空洞を設けたデバイス (Al-None-FTO, FTO-None-FTO)を作製した。Table 1 に空洞デバイスにイオン交換水 6 μL を滴下した際の最大電圧を、上記のナノ粒子系デバイスの結果とともに示す。FTO-None-FTO の電圧は微弱であるが、Al-None-FTO では Al-NP-FTO と同程度の電圧が発生している。したがって、FTO-NP-FTO では流動電位・流動電流のみが発電に寄与する一方、Al-NP-FTO では電極での酸化・還元反応の寄与が大きいことが判明した。

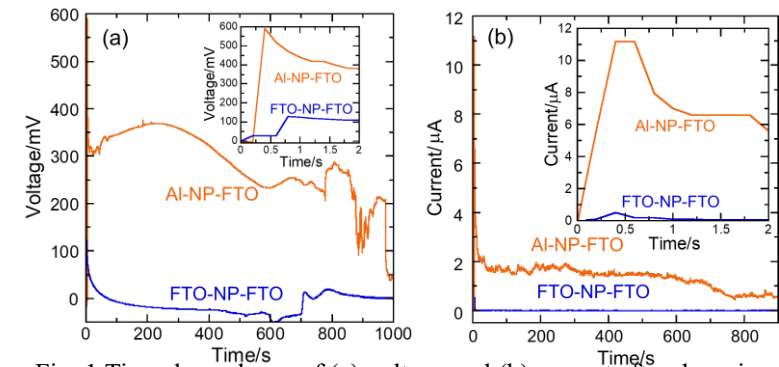


Fig. 1 Time dependence of (a) voltage and (b) current after dropping ion-exchanged water on the Al-NP-FTO and FTO-NP-FTO devices. The insets show the data for an initial few seconds.

Table 1 Maximum voltage of the respective devices

Device	Maximum voltage[mV]
Al-NP-FTO	589
Al-None-FTO	606
FTO-NP-FTO	128
FTO-None-FTO	10

温度変化からのエネルギーハーベスティングを可能とする マルチレドックスシステムの構築

Multiple-redox system for converting temperature changes into electrical power

神戸大院工¹, 産総研材料基盤², 筑波大院理³, 神戸大先端膜工学セ⁴, 神戸大環境セ⁵

○(M2) 栗脇 賢¹, 衛 慶碩^{2,3}, 小柴 康子^{1,4}, 秋山 吾篤^{1,4}, 舟橋 正浩^{1,4}, 堀家 匠平^{1,2,4,5}

Kobe Univ.¹, AIST², Univ. Tsukuba³, Res. Ctr. Membrane & Film Technol., Kobe Univ.⁴, Ctr.

Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁵

○K. Kuriwaki¹, Q. Wei^{2,3}, Y. Koshiba^{1,4}, A. Akiyama^{1,4}, M. Funahashi^{1,4}, S. Horike^{1,2,4,5}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

モノのインターネット (IoT) によりエネルギー使用量を最適化することで、効果的に省エネを推進できる。一方、IoT センサは将来的に数兆個規模での運用が想定される。これらセンサの消費電力が IoT の省エネ効果を上回っては本質的な省エネには繋がらないため、センサ電源としての環境発電の需要が高まっている。

熱化学電池は、1 種類の酸化還元対を含む電解液を 2 枚の電極で挟持した「温度差発電」デバイスである。電極間に温度差を与えることで酸化還元電位の温度依存性を反映した起電力が得られる。

本研究では、酸化還元電位の温度依存性勾配の符号が異なる 2 種の熱化学電池をセパレータで分離したマルチレドックスシステム (Fig. 1a) を構築し、よりユビキタスな「温度変化」から発電可能な素子を提案する。両者の酸化還元電位が一致する温度 (ベース温度) において起電力は発生しないが、昇温と降温を繰り返すことで、双方の酸化還元電位の差に相当する電極間電位差が得られる。以上予想のもと、セルの構築と原理実証ならびに出力評価を行った。

2. 実験方法

Fig. 1b のセルを構築し、恒温槽内で温度制御しながら起電力を計測した。酸化還元電位の温度依存性勾配が負および正の電解液として、フェリシアン化カリウム/フェロシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) およびヘキサシアノ鉄酸鉄 (プルシアンブルー; $Fe_4[Fe(CN)_6]$) をそれぞれ用いた。前者は水溶液として、後者はカーボンナノチューブ (CNT) とともにボールミルにて粉碎混合し固体複合膜として用いた。CNT/ $Fe_4[Fe(CN)_6]$ 複合膜側には KCl 水溶液を導入し導通を確保した。なお、液漏れ防止のほか、素子を薄型化しインピーダンスと熱容量を抑制する目的で、双方の水系電解液に寒天 (1 wt%) を加えゲル化したものを使用した。

3. 結果と考察

温度変化のもと、素子が生じた開放端電圧の変化を Fig. 1c に示す。27.0 °C において電圧は

ほぼ 0 mV であるが、この温度を境に温度変化に応じた電圧変化が得られ、Fig. 1d よりその温度係数は 1.35 mV K^{-1} となった。これらのデータは、サイクリックボルタメトリによる酸化還元電位の温度依存性から予測される数値とほぼ一致したため、温度変化に基づく発電原理の実証に至った。

講演では素子の内部抵抗と同等の負荷を接続し出力電力を評価した結果も紹介する。本素子は昼夜の気温変動や電気自動車の加速・減速に伴うモータの温度変化などから IoT センサ用の微小電力を得る目的での利用が期待される。

謝辞

本研究の一部は、NEDO 未踏チャレンジ2050、科研費の支援を受け実施されました。

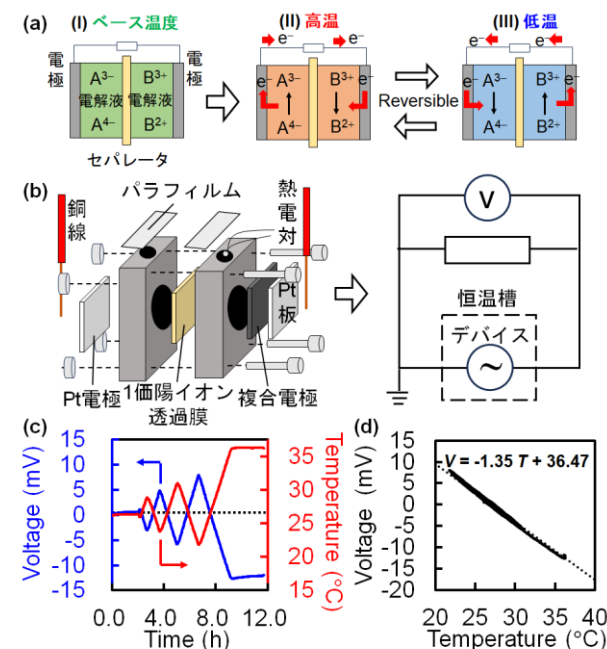


Fig. 1 Schematics of (a) operating principle and (b) device structure of multiple-redox system. (c) Variation of open circuit voltage from the device shown in panel b under the temperature modulation. (d) Voltage-temperature plots produced from the data shown in panel c.

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(口頭講演): 16.3 シリコン系太陽電池

[10a-N304-1~7] 16.3 シリコン系太陽電池

[10a-N304-1]

Cat-CVD法により結晶Si太陽電池端面に堆積した窒化Si膜のパッシベーション性能の堆積時間依存性

○(M2C)齊 銘¹、前田 健作¹、大平 圭介¹ (1.北陸先端大)

[10a-N304-2]

Achievement of 696 mV iVoc in a TOPCon Structure via a Safe Process Free from SiH₄ and Other Toxic Gases

○(D)Shasha Li¹, Koki Omori¹, Shinsuke Miyajima¹ (1.Institute of Science Tokyo)

[10a-N304-3]

シリコンのパッシベーションに及ぼすPEDOT:PSSの影響

○(M1C)村田 拓生¹、加藤 慎也¹ (1.名工大院工)

[10a-N304-4]

Si/PEDOT:PSS太陽電池におけるPSS含有量の影響

○(M2)山中 健吾¹、加藤 慎也¹ (1.名工大院工)

[10a-N304-5]

ラインレーザーを用いたヘテロ接合型結晶Si太陽電池の光照射効果

Fischer Benedikt^{1,2}、齋 均¹、徐 志豪¹、Nuys Maurice²、Lambertz Andreas²、Lauterbach Volker²、Ding Kaining²、Rau Uwe²、○松井 卓矢¹ (1.産総研、2.ユーリッヒ)

[10a-N304-6]

サブミクロンピラミッドテクスチャを用いたシリコンヘテロ接合セルの発電特性と機械強度の評価

○佐藤 友哉^{1,2}、池田 拓翔²、和田 裕之²、松井 卓矢¹、齋 均¹ (1.産総研、2.東京科学大)

[10a-N304-7]

Agインクを用いた結晶Si表面での電極形成におけるSiN_x膜の影響

○矢野 陽斗¹、檜崎 溪²、金原 正幸²、前田 健作¹、大平 圭介¹ (1.北陸先端大、2.C-INK)

Cat-CVD 法により結晶 Si 太陽電池端面に堆積した窒化 Si 膜の パッシベーション性能の堆積時間依存性

Deposition Duration Dependence of the Passivation Quality of Cat-CVD Si Nitride Films



Deposited on the Edges of Crystalline Si Solar Cells

北陸先端大 ◯(M2) 齊 銘、前田 健作、大平 圭介

JAIST, ◯Ming Qi, Kensaku Maeda, Keisuke Ohdaira

E-mail: s2410226@jaist.ac.jp

【緒言】近年の結晶 Si 太陽電池モジュールでは、直列抵抗や発熱の影響を抑えるために、ハーフカットセルが広く利用されている。しかし、分割後のセル端面に存在する欠陥によるキャリア再結合および電圧低下が懸念される。前回我々は、劈開したセルの端面に触媒化学気相堆積(Cat-CVD)法で窒化 Si (SiN_x)膜を堆積することで開放電圧(V_{oc})が向上することを確認した[1]。今回我々は、結晶 Si 太陽電池セルの端面への SiN_x パッシベーション膜堆積における堆積時間の影響について調査したので報告する。

【実験方法】市販の p 型 Al-BSF セルと n 型フロントエミッタ型セルを $2 \times 2 \text{ cm}^2$ に劈開し、その端面に Cat-CVD 法で SiN_x を堆積した。試料は 350°C に予熱したホルダーに固定し、 H_2 流量 400 sccm 、 SiH_4 流量 10 sccm 、 NH_3 流量 20 sccm を導入し、触媒体温度約 1870°C 、圧力 10 Pa の条件で膜堆積を行った。堆積時間は $200, 500, 1000 \text{ s}$ の 3 種類に設定し、屈折率約 2.0 の SiN_x 膜を形成した。試料はガラス基板で挟んで固定し、表面および裏面への膜堆積を防止した。処理前後の試料については、暗状態および疑似太陽光照射下で電流密度-電圧(J - V)特性を測定し、端面パッシベーションによる太陽電池性能への影響を評価した。

【結果】各太陽電池セルの SiN_x 堆積前と比較した V_{oc} の上昇値(ΔV_{oc})の堆積時間依存性を Fig. 1 に示す。 SiN_x 膜を端面に堆積することにより、

n 型および p 型セルの V_{oc} は向上し、また、堆積時間の増加とともに ΔV_{oc} も上昇する傾向が確認された。このことは、堆積された SiN_x 膜がキャリアの再結合を抑制し、端面の界面品質を改善していることと、堆積時間、すなわち膜厚の増加によりパッシベーション性能が向上していることを示唆する。また、p 型セルと比較し、n 型セルの方が ΔV_{oc} が大きい傾向も確認された。少数キャリアがホールである n 型基板をベースとして用いている n 型セルにおいて、 SiN_x に存在する正の固定電荷に由来する電界効果パッシベーションがより有効に働いた可能性が考えられる。

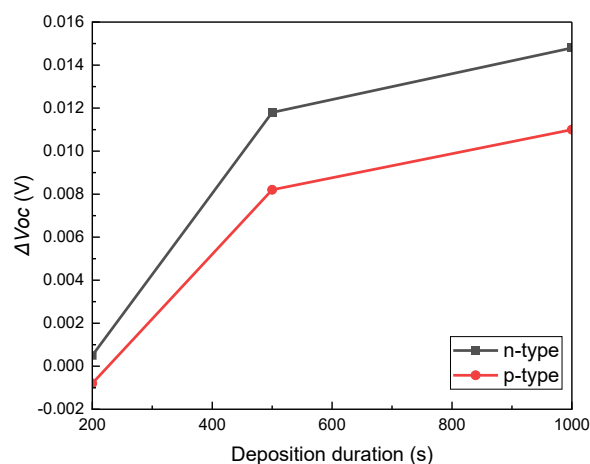


Figure 1: ΔV_{oc} of the p-type and n-type crystalline Si cells as a function of deposition duration.

【参考文献】[1] 齊 銘 他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 5a-P06-8 (2025).

Achievement of 696 mV iV_{oc} in a TOPCon Structure via a Safe Process Free from SiH_4 and Other Toxic Gases

Institute of Science Tokyo,¹, °Shasha Li¹, Koki Omori¹, Shinsuke Miyajima¹

E-mail: li.s.as@m.titech.ac.jp

Tunnel oxide passivated contact (TOPCon) solar cells have achieved conversion efficiencies of 26.58%, as reported by Trina Solar, due to their highly effective carrier-selective contact structure comprising a heavily doped polycrystalline silicon (poly-Si) layer and an ultrathin tunnel SiO_2 layer. While low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) is widely used to fabricate doped poly-Si, it involves high manufacturing costs, material loss due to one-sided etching, and the use of hazardous gases—most notably explosive silane (SiH_4)—alongside toxic phosphorus trichloride (POCl_3). We propose a safer and more cost-effective alternative by combining facing target sputtering (FTS) and spin-on dopant (SOD) techniques to form doped poly-Si films. FTS enables deposition of high-quality amorphous silicon (a-Si) without damaging the interface [1], while SOD provides a simpler, less hazardous doping route [2]. This study explores the feasibility of integrating FTS-deposited a-Si with SOD for high-quality TOPCon passivation structures.

We fabricated passivation stacks on 280 μm n-type monocrystalline silicon wafers, starting with native oxide removal in 1% HF, followed by SiO_2 formation using 70% HNO_3 at 100 °C. A 90 nm intrinsic a-Si layer was then deposited by FTS at room temperature. OCD (phosphorus) and PBF (boron) were applied for n^{++} and p^{++} poly-Si formation during SOD process, respectively. After soft baking and annealing, the oxide layer was removed, and AlO_x was deposited via atomic layer deposition (ALD). Forming gas annealing was performed to enable hydrogenation, and passivation quality was evaluated using quasi-steady-state photoconductance (QSSPC). Following optimization, we achieved 9.5 ms τ_{eff} and 725 mV iV_{oc} for the n^{++} poly-Si structure, 2.6 ms τ_{eff} and 699 mV iV_{oc} for the p^{++} poly-Si structure and 2.0 ms τ_{eff} and 696 mV iV_{oc} for the $\text{AlO}_x/\text{n}^{++}\text{ poly-Si}/\text{SiO}_2/\text{n-c-Si}/\text{SiO}_2/\text{p}^{++}\text{ poly-Si}/\text{AlO}_x$ TOPCon cells structure without metallization. These results demonstrate the high passivation quality and cost-effectiveness of combining SOD with FTS for TOPCon solar cells.

[Acknowledgments]

This work was supported by STAR Grant founded by the Tokyo Tech Fund. This work was also supported by JST SPRING, Grant Number JPMJSP2106.

[Reference] [1] Li et al., Solar RRL 8, 2400045 (2024). [2] Truong et al., Solar Energy 255, 285 (2023).

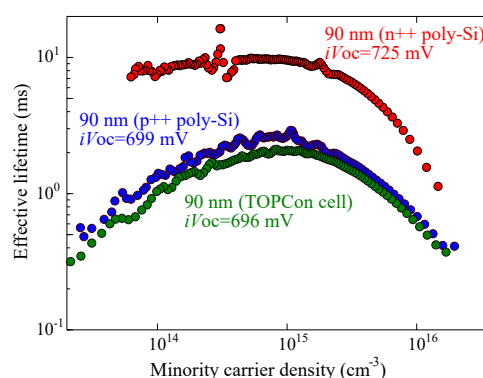


Figure 1. (Dependence of the τ_{eff} on the minority carrier density for the samples with doped poly-Si deposited by FTS and SOD)

シリコンのパッシベーションに及ぼす PEDOT:PSS の影響

Effect of PEDOT:PSS on passivation of silicon interface

名工大院工 °(M1)村田 拓生, 加藤 慎也



Grad. Eng., Nagoya. Inst. Tech., °(M2)Takumi Murata, Shinya Kato

E-mail: cmt13183@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・低温化で形成するために、低屈折率の PEDOT:PSS に焦点を当てた。さらに、溶液使用効率の良い静電スプレー法に着目した。本研究では、メタノールの体積比がシリコン界面のパッシベーションに及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

PEDOT:PSS (セプルジーダ®AS- #NK4 (PEDOT:PSS=1:9)) とメタノールをそれぞれ 1:20、1:30、1:40、1:50 の体積比で混合し、PEDOT:PSS (セプルジーダ®G1 (PEDOT:PSS=1:3)) とメタノールを 1:11 で混合し、攪拌子を用いて室温、500rpm で約 24 時間攪拌した。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、 $350 \pm 25 \mu\text{m}$ 、 $\leq 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) 上に、静電スプレー法によって一層目に AS- #NK4、二層目に G1 の薄膜を形成し、ソーラーシミュレータを用いて開放電圧を測定した。

3. 実験結果及び考察

Figure1 に測定した試料の開放電圧を示す。PEDOT:PSS=1:9 とメタノールの体積比が 1:40 になるまでは、開放電圧が向上した。メタノールの比率を高めることで、PEDOT:PSS 膜と、シリコンとの界面の状態が改善され、結果として界面でのキャリア再結合損失が減少し、開放電圧が向上したと考えられる。

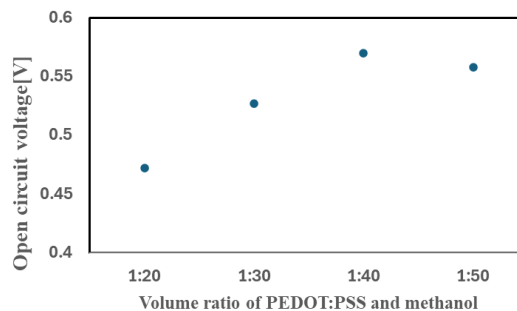


Figure1. The relationship between the volume ration of PEDOT:PSS and methanol and V_{oc}

4. まとめ

メタノールの体積比を大きくすることで開放電圧を向上させることができた。今後は開放電圧が向上した原因を突き止めたい。

【謝辞】 PEDOT:PSS は信越ポリマー株式会社よりご提供いただいた。

Si/PEDOT:PSS 太陽電池における PSS 含有量の影響

Effect of PSS Content on Si/PEDOT:PSS Solar Cells

名工大院工 〇(M2)山中 健吾, 加藤 慎也

Grad. Eng., Nagoya. Inst. Tech., 〇(M2)Kengo Yamanaka, Shinya Kato

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 接合および反射防止機能を非真空・低温条件下で実現するための手法として、低屈折率を有する PEDOT:PSS に着目した。これまでに、PEDOT:PSS 中の PSS 含有量の増加により変換効率が向上することを確認しており、さらに PEDOT:PSS を二層構造にすることで高性能が得られるとの報告^[1]もある。本研究では、1 層目に PSS 含有量の多い PEDOT:PSS、2 層目に PSS 含有量の少ない PEDOT:PSS を用いた二層構造を導入し、1 層目の PSS 含有量を変化させたときのデバイス性能への影響を評価した。

2. 実験方法

本研究では、PEDOT:PSS 溶液（セプルジーダ®G1 (PEDOT:PSS=1:3)、セプルジーダ®AS-#NK3 (1:6)、AS-#NK4 (1:9)、AS-#NK5 (1:12)）に対し、エチレングリコールを 10wt% の割合で添加し、そこに Triton X-100 を約 0.1wt% 加えた。各溶液は攪拌子を用いて、室温・500 rpm にて約 24 時間攪拌した後を使用した。その後、フッ酸によって酸化膜を除去した Si 基板 (n 型, 260~300 μm , 1-5 $\Omega \cdot \text{cm}$) 上にスピコート法により PEDOT:PSS 膜を 2 層構造で形成した。1 層目には Triton を添加した PEDOT:PSS を用い、2 層目には Triton 無添加の G1 を用いた。各層についてスピコート後、アニール処理を行った。作製した素子については、ソーラーシミュレータを用いて太陽電池特性を評価した。

3. 実験結果および考察

Figure1 に作製した 3 つの試料の I-V 曲線をまとめたものを示す。

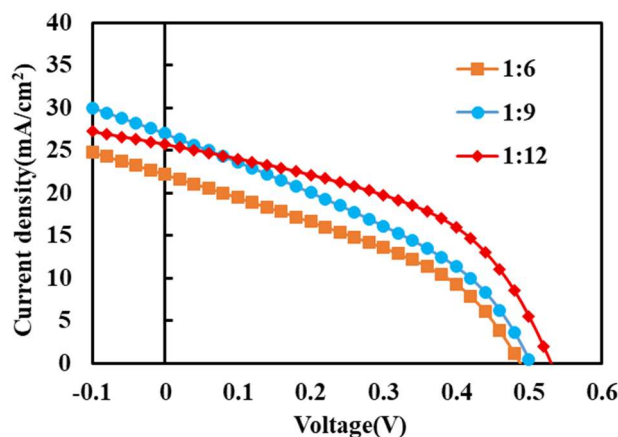


Figure 1. Current-voltage characteristics

Figure1 に示す I-V 曲線より、1 層目の PEDOT:PSS 中の PSS 含有量が多くなるほど、開放電圧が向上していることが分かる。

4. 結論

2 層構造の導入により、1 層目においては絶縁性の高い PSS の割合を増やすことでパッシベーション効果による開放電圧の向上が可能となり、2 層目には導電性の高い PEDOT:PSS を用いることで電流密度を低下させることなく維持することができた。これにより、デバイス全体として変換効率の向上が得られた。

【謝辞】

4 種類の PEDOT:PSS（セプルジーダ®G1、セプルジーダ®AS-#NK3、AS-#NK4、AS-#NK5）は信越ポリマー株式会社よりご提供いただいた。

【参考文献】

- [1] Juye. Zhu, et. al. ;ACS Appl. Energy Mater 2018, 1, 2874-2881.
- [2] 山中健吾, 加藤慎也; 第 5 回日本太陽光発電学会, PD-3

ラインレーザーを用いたヘテロ接合型結晶 Si 太陽電池の光照射効果

Light soaking effect in silicon heterojunction solar cells by using a line-shaped laser

産総研¹、ユーリッヒ研究センター² Benedikt Fischer,^{1,2} 齋 均,¹ 徐 志豪,¹ Maurice Nuys,²

Andreas Lambertz,² Volker Lauterbach,² Kaining Ding,² Uwe Rau,² 松井 卓矢¹

AIST¹, FZJ² B. Fischer,^{1,2} H. Sai,¹ Z. Xu,¹ M. Nuys,² A. Lambertz,² V. Lauterbach,² K. Ding,²

U. Rau,² T. Matsui¹

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

【はじめに】アモルファス Si (a-Si:H) と結晶 Si (c-Si) を組み合わせたヘテロ接合型結晶 Si (SHJ) 太陽電池は Si 系太陽電池で最も高い変換効率を実現するデバイスである[1]。近年、SHJ 太陽電池への光照射により太陽電池性能が向上する効果が報告され[2,3]、産業的にも応用されている。我々は、薄膜 Si のレーザー結晶化[4]に用いられてきた高パワー密度のラインレーザーを、SHJ 太陽電池の光照射処理における光源として用いることを検討した。ラインレーザーの特性を活かし、局所的な領域への光照射によって効果を最大化するとともに、そのメカニズムを解明することを目的とした研究を行った。

【実験】本研究では、これまでの報告よりも 2 桁高いパワー密度 (1 sun の 10,000 倍相当以上) の光照射が可能な CW 半導体ラインレーザー (照射エリア 10 mm×0.073 mm、波長 804 nm) を用いた。太陽電池の局所領域に様々な条件下でレーザー光を照射および走査することで、光照射が及ぼす動的な効果を調査した。

【結果】Fig. 1 は金属電極形成前の SHJ 太陽電池に異なる出力 (ダイオード電流: I) のラインレーザーを照射し、一方向に走査した際の PL 像を示している。レーザーの出力が一定の大きさになるとキャリアライフタイムが局所的に向上し ($I > 10$ A)、さらに出力を高めるとパッシベーションが喪失する様子がわかる ($I = 11.5$ A)。これまでに、レーザー出力の他、走査速度や繰り返し回数を最適化することで、外部の熱源を用いることなく、~0.1 秒という極めて短時間の局所的な光照射で最大 400% のキャリアライフタイムと変換効率 1.4%_{abs} の向上を達成し、従来の報告よりも顕著な光照射効果を確認した (Fig. 2)。このような光照射効果は、a-Si:H 層内に存在する水素の離脱開始温度 (約 250 °C) 付近で最大となることから、a-Si:H/c-Si 界面の欠陥を介した過剰なキャリア再結合と a-Si:H 層内の水素のマイグレーションが相乗的に作用すること起因し、その結果、熱平衡下で得られる場合よりも低い界面欠陥密度が実現される可能性が示された[5]。

【文献】[1] G. Tang *et al.*, *Nat. Commun.* **15**, 8931 (2024). [2] E. Kobayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 153503 (2016). [3] M. Wright *et al.*, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **248**, 112039, (2022). [4] J. Dore *et al.*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21**, 1377 (2013). [5] B. Fischer, *et al.*, *Cell Rep. Phys. Sci.* **6**, 102558, (2025).

【謝辞】本研究は JSPS 外国人研究者招へい事業 (PE23768) の支援のもと実施した。

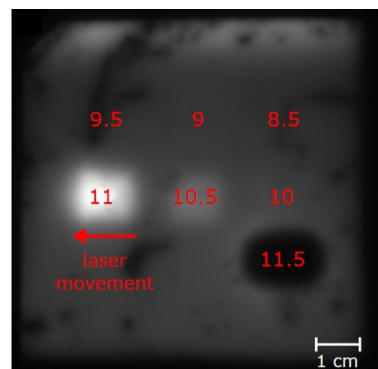


Fig. 1. PL image of the SHJ precursor showing the 10 mm x 12 mm laser treated areas with different laser diode currents I (A).

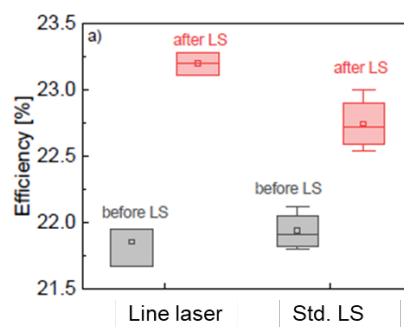


Fig. 2. Light-induced efficiency improvement using the line laser ($\lambda = 804$ nm) and the standard light soaking setup (210 °C, 20 suns, 180 s).

サブミクロンピラミッドテクスチャを用いたシリコンヘテロ接合セルの 発電特性と機械強度の評価

Electrical and mechanical properties of SHJ cells with submicron pyramidal textures

産総研¹、東京科学大² ○佐藤 友哉^{1,2}、池田 拓翔²、和田 裕之²、松井 卓矢¹、齋 均¹
AIST,¹ Science Tokyo,² ○Yuya Sato,^{1,2} Takuto Ikeda,² Hiroyuki Wada,² Takuya Matsui,¹ Hitoshi Sai¹

E-mail: hitoshi-sai@aist.go.jp

【はじめに】単結晶シリコン (c-Si) 太陽電池では、通例、異方性エッチングにより基板表面に大きき数ミクロンのピラミッド状テクスチャを形成する。この技術は、優れた反射防止および光閉じ込め効果が得られるため、実用上必須となっているが、欠点もある。例えば、曲げ応力が加わった際、ピラミッドの谷部に応力が集中し強度の低下を招く。機械強度は、製造プロセスの歩留まりだけでなく、PV モジュールリサイクルにおける Si 基板の回収・再生^[1]を行う上でも重要である。ピラミッドサイズと機械強度の相関性は知られているが^[2]、詳細な報告は少ない。そこで本研究では、テクスチャのサイズを変化させて基板の機械強度と発電特性への影響を評価した。

【実験】n 型 Si 基板を用意し、KOH および市販添加剤 (林純薬工業 PureEtch TP101) からなるエッチング液の組成と反応温度を変えながら表面テクスチャを形成した。その後、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H)、ITO 膜、Ag 膜を順次製膜してシリコンヘテロ接合 (SHJ) セルを作製し、発電特性を評価した。またこれらの基板に対し曲げ試験を行って機械強度を評価した。

【結果と考察】今回の検討にて、テクスチャサイズはサブミクロン～数ミクロンの広範囲に調整でき、図 1 に示すように最小サイズで $0.3\mu\text{m}$ 程度のサブミクロンテクスチャが得られた。このサブミクロンテクスチャ基板を用いて SHJ セルを作製した結果、光学損失により J_{sc} が僅かに低下するものの、標準的なテクスチャ基板とほぼ同等の発電性能が得られることを確認した。さらに三点曲げ試験により曲げ強度を評価した結果、図 2 に示すように、テクスチャサイズの縮小により強度が向上する傾向が確認された。今回開発したテクスチャサイズ制御技術は、機械強度向上のみならず、ペロブスカイト/c-Si タンデム太陽電池など様々な展開が可能である。

【参考文献】[1] 池田ほか, 応用物理学会春季学術講演会(2025). [2] Lin et al., SOLMAT 271 112847 (2024). 【謝辞】本研究は NEDO の委託を受けて実施された。機械強度評価は島津製作所にて実施した。関係各位に感謝いたします。

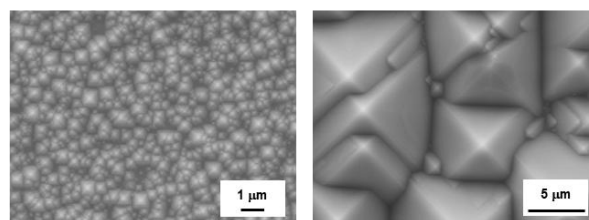


Fig. 1. Scanning electron microscope images of the surface morphologies of submicron texture (left) and reference texture (right).

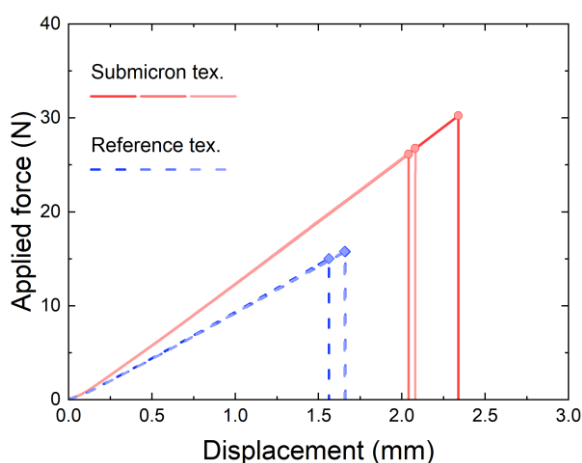


Fig. 2. Force-displacement curves of three-point bending test of textured Si wafers.

Ag インクを用いた結晶 Si 表面での電極形成における SiN_x 膜の影響

Effect of SiN_x films on the electrode formation on crystalline Si surface using Ag ink

北陸先端大¹、C-INK²

矢野 陽斗¹、樫崎 溪²、金原 正幸²、前田 健作¹、大平 圭介¹

JAIST¹, C-INK²,

Haruto Yano¹, Kei Kashizaki², Masayuki Kanehara², Kensaku Maeda¹, Keisuke Ohdaira¹

E-mail: s2410227@jaist.ac.jp

一般的な結晶 Si 太陽電池セルでは、ガラスフリットを含んだ Ag ペーストを窒化 Si (SiN_x) 表面にスクリーン印刷し焼成することで電極を形成する。このガラスフリットに含まれる Pb が廃棄時に環境に影響を与える可能性がある。また、太陽電池の製造コストに Ag が占める割合は非常に大きく、使用量を減らすことで製造コストを減少できる。そのため我々は、Ag ペーストの代替として Ag インクを用いて太陽電池表面に電極を形成する方法の探求に取り組んでいる[1]。今回我々は、 SiN_x を堆積したウェハと堆積していないウェハのそれぞれに Ag インクを用いて電極を形成し性能を比較することで、 SiN_x 膜の有無が及ぼす影響を調査したので報告する。

156 mm 角の市販 n^+ エミッタ付き p 型 Si ウェハ表面に、触媒化学気相堆積 (Cat-CVD) 法によって膜厚約 80 nm の SiN_x 膜を形成した。 SiN_x を堆積した基板と堆積していない基板の上に、インクジェットにより幅 0.3 mm、間隔 1.8 mm で Ag インクを印刷した。試料を 20 mm² 角に劈開し、大気雰囲気での急速熱処理(RTA)によって焼成した。RTA は、温度と時間の条件を変化させた複数の試料を作製した。電流-電圧(I - V)特性を測定し、伝送長法(TLM)により接触抵抗を見積もった。

Fig. 1 に、 SiN_x 膜を堆積した基板としていない基板をそれぞれ 850 °C, 1200 s の条件で焼

成した試料の抵抗-電極間距離(R - L)の関係を示す。 SiN_x 膜を堆積した試料では、堆積していない試料に比べ計測データのばらつきが大きい傾向が見られ、接触抵抗値も大きくなっている。また、焼成温度を変更した試料と焼成時間を変更した試料においても、同様に計測データのばらつきと接触抵抗値が相対的に大きくなることを確認した。

長時間の焼成が Ag インクを太陽電池の電極に用いる際の性能改善に有効であると考えられる。講演では、他の条件で焼成を行った試料の結果についても報告する予定である。

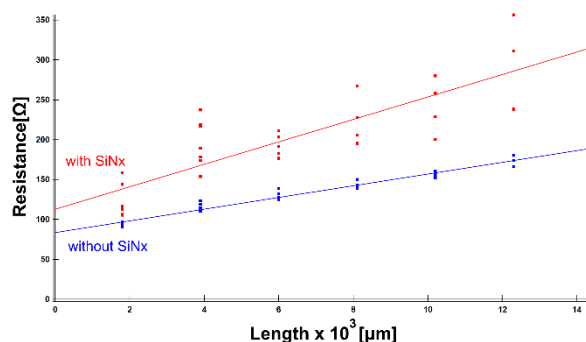


Fig. 1 Resistance between Ag electrodes formed on c-Si wafers with n^+ emitter coated with and without SiN_x as a function of length between electrodes.

参考文献

[1] 矢野他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、15a-P06-12 (2025).

16 非晶質・微結晶 | 一般セッション(口頭講演) : 16.3 シリコン系太陽電池

[10p-N304-1~7] 16.3 シリコン系太陽電池

[10p-N304-1]

3次元アトムプローブ法による電圧誘起劣化したシリコン太陽電池中のナトリウム分布の評価

○大野 裕¹、井上 耕治¹、秦 禎明²、上杉 文彦³、後藤 和泰^{2,4}、増田 淳^{2,4} (1.東北大金研、2.新潟大工、3.NIMS、4.新潟大 IRCNT)

[10p-N304-2]

封止樹脂が結晶シリコン太陽電池電極周辺のSi歪みに及ぼす影響の評価

○副島 幸人¹、大下 祥雄²、山田 昇³、Lee Hyunju⁴、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)

[10p-N304-3]

Corner design structure for encapsulant-less, translucent vertical photovoltaic modules

○(D)Adrian Mendoza Sumalde¹, Kensaku Maeda¹, Keisuke Ohdaira¹ (1.JAIST)

[10p-N304-4]

新型太陽電池セルおよび新規封止材を用いた太陽電池モジュールの劣化現象と信頼性の検証

○伊藤 一磨¹、韓 旭¹、劉 正新²、六車 慎一³、後藤 和泰^{1,4}、増田 淳^{1,4} (1.新潟大学自然科学研究科、2.SIMIT、3.クラレ、4.新潟大学カーボンニュートラルセンター)

[10p-N304-5]

意匠性を重視した未封止結晶Si太陽電池モジュールにおける赤外光の活用

○(M1)亀田 冬羽¹、齋藤 優太¹、岡田 靖寛²、小柏 陽平²、高橋 宏明²、中原 敦³、大平 圭介⁴、後藤 和泰^{1,5}、増田 淳^{1,5} (1.新潟大自然研、2.京セラ、3.大日本印刷、4.北陸先端大、5.新潟大カーボンニュートラル研究センター)

[10p-N304-6]

封止材を用いない結晶シリコン太陽電池モジュールにおける高熱伝導粒子混合層による昇温抑制効果 (III)

○傍島 靖¹、若園 光善¹、大平 圭介² (1.岐阜大工、2.北陸先端大)

[10p-N304-7]

防汚コートを施した薄膜系太陽電池モジュールの屋外曝露試験

○(M1)左右津 蓮¹、川畑 秋馬²、吉村 幸雄³、平井 明仁⁴、後藤 和泰^{1,5}、増田 淳^{1,5} (1.新潟大院自然、2.鹿児島大院理工、3.鹿児島県工技センター、4.中央自動車工業、5.新潟大学カーボンニュートラルセンター)

3次元アトムプローブ法による電圧誘起劣化したシリコン太陽電池中のナトリウム分布の評価

3D distribution of sodium impurities in PID degraded silicon solar cells
determined by atom probe tomography

東北大金研¹, 新潟大工², NIMS³, 新潟大カーボンニュートラル融合技術研究センター⁴

○大野裕¹, 井上耕治¹, 秦禎明², 上杉文彦³, 後藤和泰^{2,4}, 増田淳^{2,4}

IMR, Tohoku Univ.¹, Fac. Eng., Niigata Univ.², NIMS³, IRCNT, Niigata Univ.⁴,

○Yutaka Ohno¹, Koji Inoue¹, Yiming Qin², Fumihiko Uesugi³, Kazuhiro Gotoh^{2,4}, Atsushi Masuda^{2,4}

E-mail: yutaka.ohno.e6@tohoku.ac.jp

出力 1MW 以上の大規模太陽光発電施設(メガソーラ)は多数のシリコン(Si)太陽電池モジュールの直列接続で運用されるが、モジュールの接地されたフレームと太陽電池セルとの間の高電位差に起因する発電効率の低下(電圧誘起劣化)の問題が顕在化してきた。これは、モジュール表面のカバーガラスなどに存在するナトリウム(Na)などの可動イオンが高電圧の影響で封止材およびSiN反射防止膜を通過して太陽電池セルの表面・内部に移動・集積し、その影響によりpn接合の短絡や電流漏れなどが生じるため、と考えられている。大規模化(高電圧化)が進むメガソーラの長寿命・高信頼化を確立するためには、Naの移動・集積機構を基礎学術的に解明する必要がある。モジュール中でのNa分布はSIMSにより評価されたことがあるが、ノックオンやセル表面に存在するテクスチャ構造の影響により深さ方向の定量性に課題があった。そこで本研究では、3次元アトムプローブ(3D-AP)法を適用し、より高い空間分解能でNaの空間分布の評価を試みた。

加速実験により意図的に電圧誘起劣化を生じさせたp型結晶Si太陽電池モジュールを準備して、SiN反射防止膜中およびSi太陽電池セル表面近傍におけるNaの空間分布の定量評価を行った。具体的には、太陽電池の実動作環境より高温(65℃)で高電圧を印加し劣化させるが、電圧の印加時間などを変化させ、劣化度合いが異なるモジュールを準備した。加速実験後にモジュールからSiN膜付のSiセルを分離し、集束イオンビーム加工法によりSiN膜とSiセルを含んだ針状試料を作製して、3D-AP法によりNaの3次元空間分布を調べた。また、走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いた統合微分位相コントラスト(iDPC)法によりpn接合の位置を同定し、Na分布と比較した。

3D-AP法により、発電効率が約50%劣化したモジュールにおいてSiN膜中およびSiセルの表面近傍でNaが検知され、加速実験による太陽電池セルへのNaの侵入が確認された。SiN膜中でのNa濃度は約0.01at.%ではほぼ一様だったが、SiN/Si界面で約0.03at.%に急増した。Siセル中でのNa濃度は界面から遠のくにつれて単調減少し、50-100nmで検知下限以下となった。この距離はiDPC-STEM法で見積もったpn接合までの距離と同程度であった。一方、未劣化モジュールではSiN膜の3D-AP測定中に試料の破壊が生じ、評価できなかった。SiN膜は絶縁性が高く3D-AP測定が困難であるが、劣化モジュール中ではNa侵入の効果で絶縁性が低下し測定できたのかもしれない。

本研究はICC-IMR(#202312-IRKMA-0407)およびThermo Fisher Scientific・中西伸登氏の支援による。

封止樹脂が結晶シリコン太陽電池電極周辺の Si 歪みに及ぼす影響の評価

Evaluation of the Influence of Encapsulation Resin on Silicon Strain around the Electrodes in Crystalline Silicon Solar Cells

°副島 幸人¹, 大下 祥雄², 山田 昇³, Hyunju Lee⁴, 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)

°Y. Soejima¹, Y. Ohshita², N. Yamada³, H. Lee⁴, A. Ogura^{1,4}

Meiji Univ.¹, Toyota Tech. Inst.², Nagaoka Univ. of Tech³, Meiji Renewable Energy Laboratory⁴

E-mail: ce251031@meiji.ac.jp

【序論】結晶シリコン太陽電池の長期信頼性評価では、繰り返しの温度負荷を太陽電池モジュールに与え、その劣化挙動を評価する熱サイクル試験が行われる。熱サイクル時に繰り返される熱的負荷はバスバー電極周辺にクラックを形成し、発電効率を悪化させる一因となることが知られている[1]。我々は温度可変ラマン分光測定を通して、熱サイクル時に発生する熱機械応力の変化を調査し、はんだの融点を含む広い温度領域での応力変化が、長期信頼性に与える影響を考察した[2]。本報告では、温度可変ラマン分光法を用いて、実際のモジュール構造に近い樹脂封止された太陽電池セルにおける歪の温度依存性を評価し、封止剤が熱機械応力の挙動に与える影響を調査した。

【実験方法】ピラミッド型テクスチャ構造を形成した n 型 Si(100)ウェハに、プラズマ化学気相堆積装置 (PECVD)を用いて真性 a-Si:H、p 型 a-Si:H、n 型 a-Si:H を堆積し、a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(i)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n)構造を作製した。次に、W ドープの In₂O₃(IWO)を製膜し、Ag 電極をスクリーン印刷法によって作製した。最後に、インターコネクターボンをはんだ付けした後に、ポリオレフィン樹脂でラミネートし、本研究で用いる樹脂封止済みの HIT 構造単結晶シリコン太陽電池セルを作製した。温度可変ラマン分光測定では、分光器の焦点距離を 2000 mm、波数分解能は 0.1 cm⁻¹ とした。JASO D902:2012 規格に基づいて、-40 から 80℃までの領域を 20℃刻みで測定条件とし、バスバー電極近傍の基板 Si の歪みを温度可変ラマン測定を用いて調査した。

【実験結果】Figure.1 に、バスバー電極近傍 (~200 μm)の各測定温度でのラマンピーク値に対する、無歪みシリコン基板のラマンピークからの変化量 $\Delta\omega$ を示す。樹脂封止の前後で比較すると、各温度で低波数側へのシフトが確認された。低温領域ではポリオレフィン樹脂の粘弾性低下により、ポリオレフィン樹脂が Si に大きな引っ張り歪みを重畳したことを示唆している。以上の結果から、熱サイクルに対する長期信頼性は樹脂封止による引っ張り歪みに伴い、さらに深刻化することが確認された。

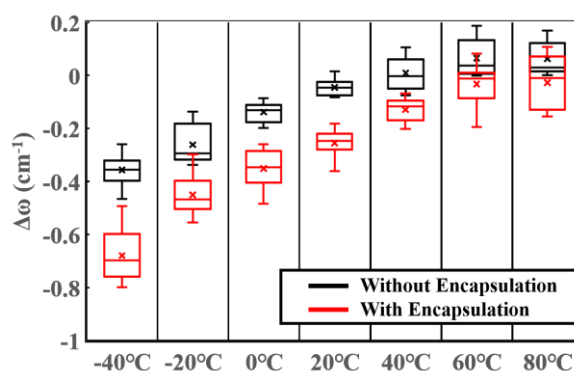


Fig.1 Temperature dependence of $\Delta\omega$. Measurements were conducted before and after resin encapsulation.

【参考文献】

- [1] O. O. Ogbomo, E. H. Amalu, N. N. Ekere, P. O. Olagbegi, *Procedia Manufacturing* **11**, 1145-1152 (2017).
- [2] 長谷部光紀 他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会、講演予稿集、16a-K308-4 (2025)

Corner design structure for encapsulant-less, translucent vertical photovoltaic modules

JAIST, °Adrian Augusto M. Sumalde, Kensaku Maeda, and Keisuke Ohdaira

E-mail: s2420420@jaist.ac.jp

Introduction

Encapsulant-less modules are currently being developed to address the limitations of conventional crystalline silicon (c-Si) photovoltaic (PV) modules [1]. In our previous work, we have quantified the performance loss due to partial shading in our encapsulant-less vertical c-Si PV modules [2]. In this work, we modified the holding structure of our translucent mini-modules to reduce the shading area.

Materials and Methods

We used 30×30 mm² Al-BSF cells. The mini-modules of our previous work [2] are modified by changing the top bar structure to a ‘corner’ design. In this revised design, detachable closed-ends were also fabricated to partially seal the module and provide additional stability by applying pressure to the electrodes. The mini-modules were 3d-printed using 1.75 mm diameter PETG filament.

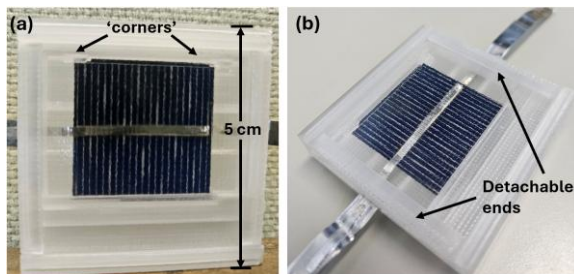


Figure 1. PETG mini-module using the corner design (a) front view; (b) horizontal view.

The modules were characterized by measuring the dark and photo current-density—voltage (J - V) characteristics, as well as the EQE spectra. Electroluminescence (EL) imaging was used to confirm that the modified structure did not introduce damage to the cell edges.

Results and Discussion

Figure 2 compares the J - V curves of the mini-modules with corner structures versus our

previous bar structure. The loss in short-circuit current density (J_{sc}) due to partial shading was reduced by 0.167 mA/cm², however, this is offset by the measured open-circuit voltage (V_{oc}) drop, which is 6 mV worse than the bar design. The combination results in slightly worse drop in maximum power for the corner design. We attribute this to an increased cell temperature, as well as the bar structure still partially allowing light to pass through to the covered area. On the other hand, we observed a better EQE spectra in the corner design.

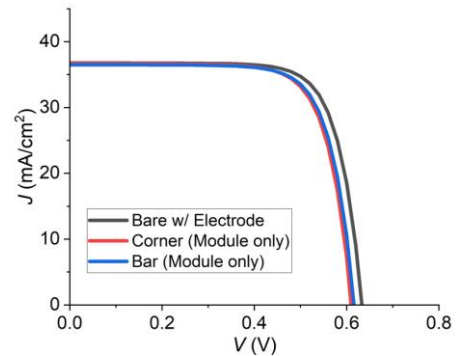


Figure 2. J - V curve comparison of bare cell and mini-module (module-only condition).

Conclusion and Future Direction

For translucent mini-modules, the bar design still performs slightly better than the corner design in terms of V_{oc} and P_{max} . The additional exposure introduces a tradeoff between additional illumination and heating losses in V_{oc} , unlike in the case of opaque materials. We plan to further validate these findings on full-size modules.

Acknowledgments

This work is supported by NEDO. We are thankful to Prof. Marwan Dhamrin of Osaka Univ. for the formation of the Al-BSF cells.

References

- [1] M. Nagahara et al., Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 06SP05 (2025), [2] A.A.M. Sumalde and K. Ohdaira, 72nd JSAP Spring Meeting, 15a-P06-10 (2025).

新型太陽電池セルおよび新規封止材を用いた 太陽電池モジュールの劣化現象と信頼性の検証

Degradation phenomena and reliability issues for photovoltaic modules using novel-type
solar cells and encapsulants

新潟大学自然科学研究科¹, SIMIT², クラレ³, 新潟大学カーボンニュートラルセンター⁴

○伊藤 一磨¹, 韓 旭¹, 劉 正新², 六車 慎一³, 後藤 和泰^{1, 4}, 増田 淳^{1, 4}

Grad. Sch. Sci. Tech., Niigata Univ.¹, SIMIT², Kuraray³, IRCNT, Niigata Univ.⁴

○Kazuma Ito¹, Han Xu¹, Zhengxin Liu², Shinichi Muguruma³, Kazuhiro Gotoh^{1, 4}, Atsushi Masuda^{1, 4}

E-mail: f24c060b@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

高効率なシリコンヘテロ接合(SHJ)太陽電池及び、トンネル酸化膜パッシベーションコンタクト(TOPCon)太陽電池の普及が進みつつあるが、劣化メカニズムには依然不明瞭な点が多い。太陽電池の封止材として一般的に使用されるエチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)は多様な劣化の原因となる。そのため、封止材やバックシートの改良によって劣化を抑止することが望まれている。本研究では、SHJ と TOPCon 太陽電池に加えて、従来型の PERC 太陽電池に対して各種封止材や水蒸気透過率(WVTR)の異なるバックシートを用いて太陽電池モジュールを作製し、その劣化現象を検証した。

2. 実験方法

SHJ セル、TOPCon セル、PERC セルに対して、EVA、ポリオレフィン、ポリビニルブチラール(PVB)の3種類の封止材と水分浸入バリアの違いにより WVTR の異なる4種類のバックシートを用いて計36枚のモジュールを作製し、温度85°C、相対湿度85%の高温高湿(DH)試験を実施した。その後 I - V 測定と EL 像撮影を行い、太陽電池の性能変化を検証した。

3. 実験結果及び考察

SHJ セルを用いたモジュールにおいて、EVA と PVB を使用したモジュールを比較すると、EVA を使用したモジュールは短絡電流(I_{sc})低下による性能低下が発生するのに対し、PVB を使用したモジュールは曲線因子(FF)低下による性能低下が発生することが観察された。TOPCon セルにおいては、ポリオレフィンを利用したモジュールのみ特異的な性能低下が観察された。PERC セルを使用したモジュールは、封止材やバックシートに関わらず、性能低下が比較的小さかった。

4. 結論

SHJ セルは封止材の違いにより性能低下の傾向が異なることから、劣化メカニズムも異なる可能性が示唆された。また、TOPCon セルとポリオレフィンを組み合わせたモジュールでは、EVA や PVB を使用したときよりも性能低下しやすいということがわかった。

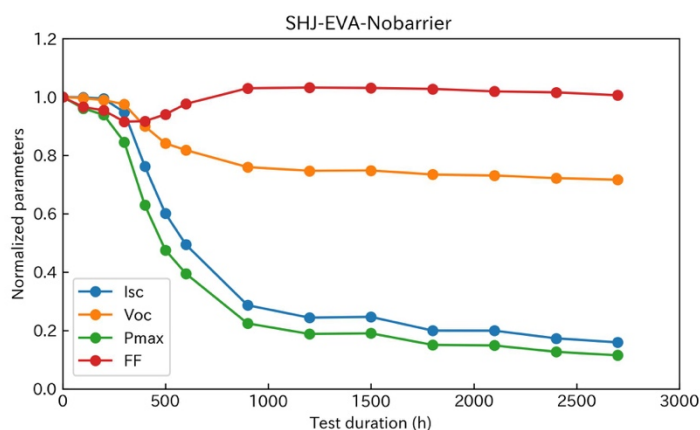


Fig. 1. Changes in PV parameters of SHJ modules using EVA and BS without moisture barrier during DH test duration.

意匠性を重視した未封止結晶 Si 太陽電池モジュール
における赤外光の活用

Effective utilization of IR light in aesthetic crystalline Si photovoltaic modules
without encapsulant

新潟大工¹, 京セラ², 大日本印刷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

○(M1) 亀田 冬羽¹, (B) 齋藤 優太¹, 岡田 靖寛², 小柏 陽平², 高橋 宏明²,
中原 敦³, 大平 圭介⁴, 後藤 和泰^{1,5}, 増田 淳^{1,5}

Grad. Sch. Sci. Tech., Niigata Univ.¹, Kyocera Corp.², Dai Nippon Printing³, JAIST⁴,
IRCNT, Niigata Univ.⁵

○Towa Kameda¹, Yuta Saito¹, Yasuhiro Okada², Yohei Ogashiwa², Hiroaki Takahashi²,
Atsushi Nakahara³, Keisuke Ohdaira⁴, Kazuhiro Gotoh^{1,5}, Atsushi Masuda^{1,5}

E-mail: f25c012g@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には封止材としてエチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)が用いられているが、加水分解によって発生する酢酸が結晶 Si セルの劣化を引き起こす要因となることや、太陽電池モジュールの廃棄時に剥離が困難になるといった課題がある。これらの問題を解決するために、封止材を用いない太陽電池モジュールが提案された[1]。さらに、封止材を用いない太陽電池モジュールの付加価値を高め多用途展開を図るため、建物一体型太陽光発電(BIPV)や移動体一体型太陽光発電(VIPV)も注目を集めており、モジュールの軽量・曲面追従性と低コスト化や意匠性の向上が重要となる。また、太陽電池モジュールの裏面材に用いられるバックシート(BS)の色を黒色にすることで、意匠性の向上が期待できる。さらに赤外光を反射する黒BSを用いることで、従来の無反射黒BSと比較して赤外光成分を反射するため、意匠性を維持しながら結晶 Si セルに届く長波長光を増やすことができる[2]。本研究では、封止材を用いない太陽電池モジュールのベース材底面に赤外反射黒 BS を適用する効果について調査した。

30×30 mm² の p 型単結晶 Si 太陽電池セルを 4 つシングリング(瓦積み)接続し、白色のポリカーポネート(PC)ベース材と透明の PC カバー材で封止材を用いないモジュールを作製した。このモジュールのベース材底面に 165×60 mm² の無反射黒 BS、もしくは赤外反射黒 BS を敷き、疑似太陽光照射下での電流－電圧特性を評価し、BS による差異を検証した。Table 1 にそれぞれの短絡電流(I_{sc})と BS なしの I_{sc} で規格化した値を示す。Table 1 より、赤外反射黒 BS を用いることで、意匠性を維持しながら変換効率向上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. Shimpo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SK1039 (2023).

[2] R. Okui *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 05SP30 (2025).

Table 1 Short circuit current (I_{sc}) and normalized I_{sc} for unencapsulated modules.

	w/o BS	Black BS with IR reflection	Black BS w/o IR reflection
I_{sc} (mA)	355	346	339
Normalized I_{sc}	1.000	0.975	0.955

封止材を用いない結晶シリコン太陽電池モジュールにおける 高熱伝導粒子混合層による昇温抑止効果 (III)

The operating temperature suppression effect by high thermal conductivity
particle composite layer on crystal silicon solar cell module without encapsulant

(III)

岐阜大工¹, 北陸先端大² ○傍島 靖¹, 若園 光善¹, 大平 圭介²

Gifu Univ.¹, JAIST², ○Yasushi Sobajima¹, Kouzen Wakazono¹, Keisuke Ohdaira²

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

太陽電池において、使用後のリサイクル性能は重要課題の一つである。北陸先端大の Shimpo ら^[1]により、リサイクル性能を高めた EVA 等の封止材を用いない太陽電池モジュール構造が提案され高い PID 抑止効果を有することが報告されている^[1]。我々はこれまで高熱伝導性粒子混合放熱材 (AlN/silicone) を利用することによる、同モジュールへの放熱性能向上付与に関する研究について成果を本学会にて報告してきた^[2, 3]。前回下部基材全面に貫通穴を作製し、穴を AlN/silicone により充填する事で、放熱機能が安定化することを報告した^[3]。本研究では、モジュール面積を増大した上で貫通穴径および塗布箇所の検討を実施し、セル面積増大時の放熱機能への影響を精査した。

今回試作したモジュール構造は図 1 に示す通りである。結晶シリコン(c-Si)セル(20x 78 mm²)は基材(PLA 製, 185x 80 mm²) を 3D プリンタで自作した。底部にはφ3mm の貫通穴を底部全面に形成した。基材には AlN/silicone を貫通穴および基材表面に塗布・乾燥の上、セルと透明 PC をカバー材として載せ、シリコンパテで封止した。セル下部には市販の熱伝導性シートを使用し、セルから粒子混合材までの熱伝導路を確保した。AlN/silicone は、熱伝導性フィラー粒子材である AlN(粒子径 5μm 程度)を silicone 溶液中に混入し塗布・乾燥の上使用した。モジュール内の温度特性は、連続光照射(AM1.5, 100 mW/cm²)における開放電圧(V_{oc})の変化量と既存の c-Si セルの温度特性^[4]から推定した^[2]。

図 2 に基材底部に貫通穴を持つ封止材を用いない結晶シリコン太陽電池モジュール上に未適用(a)と、AlN/silicone を貫通穴に充填させた場合(b)裏面に AlN/silicone(c)を使用した場合、さらに銅シート追加時((d), 図 1 の構造)における V_{oc} の光照射時間変化を示す。使用した c-Si セルは全て同一である。図中、実験経過時間に対し V_{oc} は単調に低下しモジュール内部の温度が上昇していることが分かる。未適用時と比較して、AlN/silicone を用いることにより V_{oc} の低下量は低下し、3 時間経過時の V_{oc} の値は上昇し、銅シートなど放熱効果が高めることにより V_{oc} の低下量は減少する。(d)の場合と(a)AlN/silicone を用いない場合との推定温度差は 18 °C 程度となった。貫通穴を有する基材と AlN/silicone 材は面積拡大時でも放熱性能付与を果たすことが示された。

【謝辞】本研究は「NEDO 先導研究プログラム」として実施されました。

【参考文献】[1] S. Shimpo et al., JJAP 62, (2023) SK1039. [2] 傍島 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-12M-20 (2024). [3] 傍島 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-K308-1 (2025). [4] E. Radziemska, Renewable Energy 28 (2003) 1.

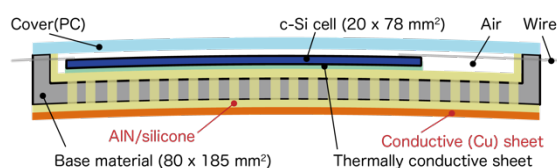


Fig.1 c-Si module structure without encapsulant used in this study.

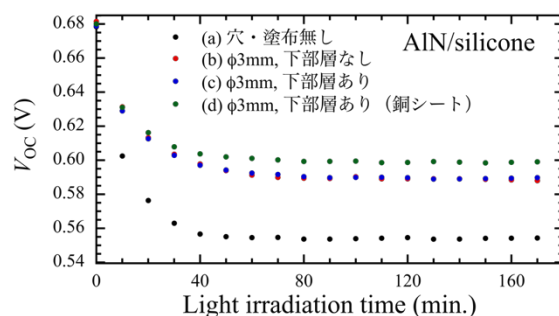


Fig.2 Changes in V_{oc} as a function of light irradiation time for c-Si solar cell modules with AlN particle-mixed silicone layer on a base.

防汚コートを施した薄膜系太陽電池モジュールの屋外曝露試験

Outdoor exposure of anti-soiling coated thin-film photovoltaic modules

新潟大学自然科学研究科¹, 鹿児島大学理工学研究科², 鹿児島県工業技術センター³,

中央自動車工業⁴, 新潟大学カーボンニュートラル融合技術研究センター⁵

○(M1)左右津 蓮¹, 川畑 秋馬², 吉村 幸雄³, 平井 明仁⁴, 後藤 和泰^{1,5}, 増田 淳^{1,5}

Grad. Sch. Sci. Tech., Niigata Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Eng., Kagoshima Univ.²,

Kagoshima Pref. Inst. Industrial Tech.³, Central Automotive Products⁴, IRCNT, Niigata Univ.⁵

○Ren Souza¹, Shuma Kawabata², Yukio Yoshimura³, Akihito Hirai⁴,

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

E-mail : f23c050a@mail.cc.niigata-u.ac.jp

長期間屋外に設置される太陽電池モジュールの表面には様々な汚れが生じる。この汚れはソイリングと呼ばれ、太陽電池セルへの光入射量を低下させることで発電量の低下を招く。ソイリングの解決策として、あらかじめモジュールに防汚コートを施すことが期待されている。

本研究ではカバーガラスに SiO_x 系親水性防汚コートを施した CuIn_{1-x}Ga_xSe (CIGS) および薄膜多接合 Si 太陽電池モジュールに対して、2021 年 5 月 26 日から鹿児島県で屋外曝露試験を行った。各太陽電池に対して防汚コートを施したモジュールと施していないモジュールの 2 枚ずつを設置している。計測された各モジュールの発電量を算出し、防汚コートの有用性を検証した。

Fig. 1, Fig. 2にはそれぞれ防汚コートおよび未コートの CIGS モジュール、薄膜 Si モジュールの毎月の発電量および発電量比を示す。6 月から 8 月を夏季 (S: summer), 12 月から 2 月を冬季 (W: winter) として図中に示す。Fig. 1 および Fig. 2 において CIGS モジュール、薄膜 Si モジュールともに発電量が季節的に変動しており、日照時間やモジュール温度が太陽電池特性に与える影響を加味して詳細な解析が必要である。

防汚コートを施したモジュールの発電量が未コートモジュールに対して 7~9% 程度増加した。この要因は、防汚コートによる反射防止効果とソイリング防止効果の双方であると考えられる。また、観測期間での発電量比の変動量が 2% 以内に収まっているため、少なくとも 5 年間の防汚コートの信頼性が確認できた。

本研究は NEDO の委託により実施した。

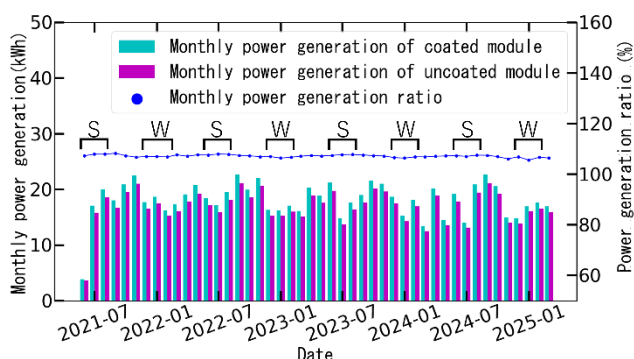


Fig. 1. Amount of monthly power generation of CIGS module and ratio of anti-soiling coated module to uncoated one.

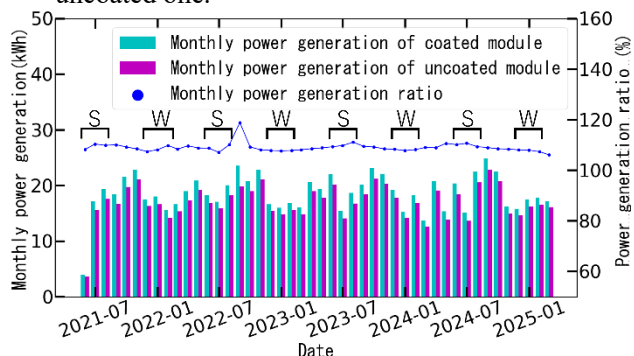


Fig. 2. Amount of monthly power generation of thin film Si module and ratio of anti-soiling coated module to uncoated one.