

令和 5 年 5 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05075

研究課題名（和文）水素プラズマ処理による高品質シリコン量子ドット発電層の創製

研究課題名（英文）Reduction of defect density in silicon quantum dot light-absorbers using hydrogen plasma treatment

研究代表者

黒川 康良（Kurokawa, Yasuyoshi）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00588527

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：シリコン量子ドット(Si-QD)太陽電池の効率向上のため、水素プラズマ処理(HPT)による欠陥低減を試みた。HPTは6個のプロセスパラメータを有するため、ベイズ最適化(B0)を用いて効率的な最適化を試みた。B0におけるSi-QD膜の高品質指標としては、光感度を採用した。その結果、B0プロセスを7回繰り返すことで光感度が22.7から347.2に向上した。最適化された条件で太陽電池構造を作製したところ、開放電圧と曲線因子はそれぞれ689mVと0.67を得た。これらの特性値は同様のデバイスの中でも最高値であり、B0とHPTを組み合わせることで吸収層の大幅な性能向上を達成できた結果と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究にて、シリコン量子ドット太陽電池の開放電圧と曲線因子はそれぞれ689mVと0.67に達した。これらの特性値は同様のデバイスの中でも最高値であり、B0とHPTを組み合わせることで吸収層の大幅な性能向上を達成できた結果と考えられる。本研究成果はプラズマプロセスへのベイズ最適化の有用性を示すとともにシリコン量子ドット太陽電池のポテンシャルも示した点で学術的には意義がある。シリコン量子ドットを用いた太陽電池は環境光にチューニングが容易にできることから、IoT用電源として用いることができ、IoTセンサネットワーク構築のための電源としても有望である。

研究成果の概要（英文）：The bandgap of silicon quantum dots (Si-QDs) can be tuned by the quantum size effect and it is possible to fabricate solar cells with active layers tuned to ambient light. To reduce the defect density in Si-QD active films is one of issues. In this study, hydrogen plasma treatment (HPT) was conducted to decrease the defect density in Si-QD active layers. Since HPT has 6 process parameters, a Bayesian optimization approach was adopted to find the optimal conditions. Photosensitivity (PS) was adopted as the objective function for B0. The PS is obtained by dark and photo conductivities of Si-QD active layers. As a result, the PS was improved from 22.7 to 347.2 with 7 cycles B0 processes. Under the optimal conditions, Si-QD solar cells were fabricated. The open-circuit voltage and fill factor of 689 mV and 0.67 were obtained, respectively. These values are the highest among conventional Si-QD solar cells. Such significant improvements were achieved with the combination of B0 and HPT.

研究分野：半導体工学

キーワード：シリコン 量子ドット プラズマ 太陽電池 ベイズ最適化

1. 研究開始当初の背景

シリコン量子ドット (Si-QD) 発電層は図1のようにアモルファスシリコンベース材料中に直径 10 nm 以下のシリコンナノ結晶が周期的に形成した材料で、Si-QD 粒径を制御することでバンドギャップを 1.1~2.0 eV 程度まで制御することができる。また、地球上に豊富に存在するシリコンベースの材料で作製することができることから低コスト化が可能である。しかしながら、変換効率は伸び悩んでおり、その大きな理由は開放電圧の低さにある。これは、図1のような Si-QD 発電層内のダングリングボンド (未結合手) が光生成した電子正孔対の再結合に寄与しているためである。申請者らは最近の研究成果で水素プラズマ処理 (HPT) により膜内ダングリングボンドを低減することができることを見出した。開放電圧向上のためには、水素プラズマ中の水素原子がどのように Si-QD 発電層中を拡散し、ダングリングボンドを終端するか詳しいメカニズムを明らかにし、HPT の最適条件を得る必要がある。

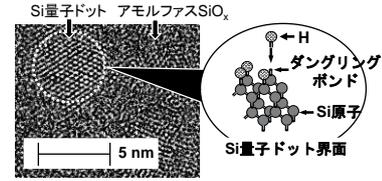


図1：申請者が作製した Si-QD 発電層の断面透過電子顕微鏡像と量子ドット界面の概略図

2. 研究の目的

HPT のこれまでの条件では水素による欠陥終端が不十分であり、それが開放電圧の値を制限していた。これは HPT のプロセスパラメータが6個と多く、十分な最適化が行われていなかったことが原因の一つである。そこで、本研究では網羅的にプロセスパラメータの条件探索が可能であるベイズ最適化に注目し、水素が効率的に Si-QD 発電層中のダングリングボンドを終端する条件を見出す。最終的には Si-QD 太陽電池構造を作製し、変換効率向上を目指す。



図2：本研究にて実施した HPT のベイズ最適化プロセスの概略図

3. 研究の方法

40 周期の水素化アモルファスシリコン酸化膜の積層膜 (SiO<sub>x</sub>:H/SiO<sub>y</sub>:H (x<y)) を石英基板上にプラズマ援用化学気相堆積法にて堆積し、フォーミングガス雰囲気中で 30 分間、900 °Cにて熱処理することで SiO<sub>x</sub> 層内に Si-QD を形成した。ベイズ最適化における Si-QD 膜の最適化する指標として、Si-H 結合 Raman 強度 (2000 cm<sup>-1</sup>) および光感度を採用した。ベイズ最適化の初期データとして 10 試料に対して、ランダムな条件で HPT を行い、薄膜中の Si-H 結合を Raman 散乱分光法により測定した。また、暗・光導電率を測定し、その値から光感度を算出した。得られたデータをベイズ最適化プロセスに追加し、図2に示すように次の HPT 条件を算出し、実験と計算を逐次的に行うことで Si-H 結合の Raman 強度もしくは光感度が最も高くなる HPT 条件を探索した。

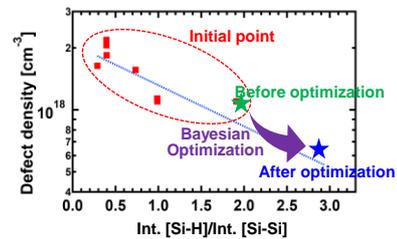


図3：ベイズ最適化前後の膜中欠陥密度

4. 研究成果

最初に Si-H 結合 Raman 強度を最適化指標としてベイズ最適化を行った。Raman 散乱測定から HPT 前の試料には水素がほとんど存在しておらず、電子スピン共鳴 (ESR) の結果より、欠陥密度は 9.4×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> であった。図3に Raman スペクトル強度比 (結晶 Si の光学モードの Raman 強度を基準とした) に対する欠陥密度の測定結果を示す。最も水素導入がされたと考えられるスペクトル強度比の高い試料の欠陥密度は 6.3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> であり、約 93%の欠陥密度の低減を確認した。しかしながら、HPT 後の試料にて暗導電率を評価したところ、通常よりも高い値が得られ、HPT 工程における熱履歴によりサーマルドナーの形成が疑われた。サーマルドナー形成は太陽電池の性能劣化につながる。そこで、サーマルドナー形成を考慮した最適化指標として光感度を採用した。表1に示すようにベイズ最適化を4回繰り返すことで光感度が 22.7 から 347.2 に向上した。最適化された条件で太陽電池構造を作製したところ、開放電圧と曲線因子はそれぞれ 689 mV と 0.67 を得た。これらの特性値は同様のデバイスの中でも最高値であり、ベイズ最適化と HPT を

表1：ベイズ最適化による光感度の向上

実験回数	熱処理温度 [°C]	処理時間 [分]	炉内圧 [Pa]	ガス流量 [sccm]	ガス圧 [Pa]	電圧 [V]	光感度 [-]
1	300	35	400	20	500	30	22.7
2	300	35	400	20	500	30	178.8
12	300	35	400	20	500	30	2.9
13	300	35	400	20	500	25	3.7
14	300	40	500	20	500	35	347.1
15	350	35	400	20	500	35	110.9
16	350	40	500	20	480	35	91.8
17	300	45	500	20	500	35	107.0

組み合わせたことで吸収層の大幅な性能向上を達成できた結果と考えられる。本研究成果はプラズマプロセスへのベイズ最適化の有用性を示すとともに Si-QD 太陽電池のポテンシャルも示した点で学術的に意義がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 R. Akaishi, K. Gotoh, S. Kato, N. Usami, Y. Kurokawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of Hydrogen Plasma Treatment on Silicon Quantum Dot Multilayers Using Amorphous SiO <sub>x</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proc. 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition	6. 最初と最後の頁 83-86
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4229/EUPVSEC20202020-1BV.4.25	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Hisayoshi, Akaishi Ryushiro, Kato Shinya, Kurosawa Masashi, Usami Noritaka, Kurokawa Yasuyoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Preparation and thermoelectric characterization of phosphorus-doped Si nanocrystals/silicon oxide multilayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGF09 ~ SGGF09
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab6346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shibata Keisuke, Kato Shinya, Kurosawa Masashi, Gotoh Kazuhiro, Miyamoto Satoru, Usami Noritaka, Kurokawa Yasuyoshi	4. 巻 62
2. 論文標題 Preparation and thermoelectric characterization of boron-doped Si nanocrystals/silicon oxide multilayers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SC1074 ~ SC1074
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acb779	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kumagai Fuga, Gotoh Kazuhiro, Miyamoto Satoru, Kato Shinya, Kutsukake Kentaro, Usami Noritaka, Kurokawa Yasuyoshi	4. 巻 18
2. 論文標題 Bayesian optimization of hydrogen plasma treatment in silicon quantum dot multilayer and application to solar cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Discover Nano	6. 最初と最後の頁 43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s11671-023-03821-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Kazuhiro Gotoh, Ryohei Tsubata, Masashi Matsumi, Markus Wilde, Tetsuya Inoue, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani and Noritaka Usami
2. 発表標題 Development of Silicon-nanocrystals-embedded Silicon Oxide Passivating Contacts for Use in Crystalline Silicon Solar Cells
3. 学会等名 Global Photovoltaic Conference 2021 (GPVC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryohei Tsubata, Kazuhiro Gotoh, Tetsuya Inoue, Yasuyoshi Kurokawa, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Realization of the Crystalline Silicon Solar Cell Using Nanocrystalline Transport Path in Ultra-thin Dielectrics for Reinforced Passivating Contact
3. 学会等名 48th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松見優志, 後藤和泰, ビルデ マーカス, 黒川康良, 福谷克之, 宇佐美徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜におけるキャリア選択能の水素プラズマ処理温度依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷風雅, 宮川晋輔, 後藤和泰, 沓掛健太郎, 加藤慎也, 宇佐美徳隆, 黒川康良
2. 発表標題 ベイズ最適化を援用したシリコン量子ドット積層構造の欠陥低減
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masashi Matsumi, Kazuhiro Gotoh, Markus Wilde, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani and Noritaka Usami
2. 発表標題 Effect of Hydrogenation Process on Passivation Performance of Silicon Nano-crystal/Silicon Oxide Compound Layer
3. 学会等名 31st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fuga Kumagai, Shinsuke Miyagawa, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Kentaro Kutsukake, Shinya Kato, Noritaka Usami, Yasuyoshi Kurokawa
2. 発表標題 Bayesian Optimization of Hydrogen Plasma Treatment for Reducing Defects in Silicon Quantum Dot Multilayers
3. 学会等名 31st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Akaishi, K. Gotoh, N. Usami & Y. Kurokawa
2. 発表標題 Effect of Hydrogen Plasma Treatment on Silicon Quantum Dot Multilayers Using Amorphous SiO <sub>x</sub>
3. 学会等名 37th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Kobayashi, S. Kato, M. Kurosawa, K. Gotoh, N. Usami, and Y. Kurokawa
2. 発表標題 Size effect of silicon nanocrystals on Seebeck coefficient of phosphorus-doped Si nanocrystals/silicon oxide multilayers
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷 風雅、後藤 和泰、山田 繁、伊藤 貴司、宇佐美 徳隆、黒川 康良
2. 発表標題 シリコン量子ドット積層膜の光導電率評価
3. 学会等名 第19回次世代の太陽光発電シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyoshi Kurokawa, Fuga Kumagai, Shinsuke Miyagawa, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Kentaro Kutsukake, Shinya Kato, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Application of Bayesian optimization for high-efficiency silicon quantum dot solar cells
3. 学会等名 European assembly of Advanced Materials Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田 啓介、加藤 慎也、黒澤 昌志、後藤 和泰、宮本 聡、宇佐美 徳隆、黒川 康良
2. 発表標題 ボロンドープしたシリコンナノ結晶/シリコン酸化膜積層構造の作製及び熱電特性評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyoshi Kurokawa, Fuga Kumagai, Keisuke Shibata, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Shinya Kato, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Application of Silicon Nanocrystals to Energy Harvesting Devices
3. 学会等名 Advanced Materials World Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fuga Kumagai, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Shinya Kato, Naoki Matsuo, Shigeru Yamada, Takashi Itoh, Noritaka Usami, Yasuyoshi Kurokawa
2. 発表標題 Photoconductivity measurement of silicon quantum dot multilayers for the Bayesian optimization
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊谷 風雅、後藤 和泰、加藤 慎也、宮本 聡、沓掛 健太郎、宇佐美 徳隆、黒川 康良
2. 発表標題 ベイズ最適化を援用したシリコン量子ドット積層構造の高品質化と太陽電池応用
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Shibata, Shinya Kato, Masashi Kurosawa, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Noritaka Usami, Yasuyoshi Kurokawa
2. 発表標題 Preparation and thermoelectric characterization of boron-doped silicon nanocrystals/silicon oxide multilayers
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="https://www.material.nagoya-u.ac.jp/phononics/publications.html">https://www.material.nagoya-u.ac.jp/phononics/publications.html</a> 名古屋大学研究者総覧 <a href="https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100008535_ja.html">https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100008535_ja.html</a> Researchermap <a href="https://researchmap.jp/kurokawacookie1129">https://researchmap.jp/kurokawacookie1129</a> 研究室ホームページ <a href="https://www.material.nagoya-u.ac.jp/phononics/publications.html">https://www.material.nagoya-u.ac.jp/phononics/publications.html</a> 名古屋大学研究者総覧 <a href="https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100008535_ja.html">https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100008535_ja.html</a> Researchermap <a href="https://researchmap.jp/kurokawacookie1129">https://researchmap.jp/kurokawacookie1129</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	加藤 慎也  (Kato Shinya)  (10775844)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教    (13903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関