

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21135

研究課題名（和文）シリコンナノ構造表面への単層-多層グラフェン膜の3次元形成制御

研究課題名（英文）Control of Three-Dimensional Formation of Monolayer-Multilayer Graphene Films on Silicon Nanostructured Surfaces

研究代表者

深田 直樹（FUKATA, Naoki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA主任研究者

研究者番号：90302207

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：Siナノワイヤ上への多層グラフェン層の形成プロセスを確立した。Siナノワイヤ表面に酸化膜を形成後、成長触媒として働くNi薄膜をスパッタリング法によりコーティングした。メタンガスを利用したCVDプロセス後にNi薄膜を硝酸によるエッチングで取り除き、透過型顕微鏡およびラマン分光測定で評価した結果、Siナノワイヤ表面上への多層グラフェン層の3次元的形成を実証できた。更に本構造を利用した多層グラフェン/Siナノワイヤショットキー型新構造太陽電池セルを作製し、光電変換特性の発現にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンは、高移動度、高強度等の優れた特性を示すことから次世代デバイスの材料として注目されている。しかしながら、3次元構造を有する基板上に自由自在に形成することはできず、形成制御に大きな制限がある。如何なる形状の基板上にも形成できれば、その応用は格段に拡大するといえる。本研究では、グラフェン層を3次元ナノ構造表面上に自在に形成する手法を開発できており学術的に重要といえる。本技術を利用、応用できれば、炭素原子膜の応用の幅を広げ、太陽電池、トランジスタ等の様々なデバイスの高性能化、軽量化、フレキシブル化、透明化等の新たな機能発現を可能にする新技術に繋がるといえ、産業的にも重要な研究といえる。

研究成果の概要（英文）：The formation process of multilayer graphene layers on Si nanowires was established. After an oxide film was formed on the surface of the Si nanowire, a thin Ni film acting as a growth catalyst of graphene was coated by sputtering. After the chemical vapor deposition (CVD) process using methane gas, the Ni thin film was removed by etching with nitric acid, and as a result of evaluation by transmission microscope (TEM) and Raman spectroscopy measurement, the three-dimensional formation of the multilayer graphene layer on the Si nanowire surface was verified. In addition, a multilayer graphene/Si nanowire Schottky type new structure solar cell using this structure was produced, and the photoelectric conversion characteristic was also succeeded.

研究分野：半導体ナノ物性工学

キーワード：グラフェン シリコン ナノワイヤ 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素の原子膜からなるグラフェンは、高移動度、高強度等の優れた特性を示すことから次世代デバイスの材料として様々な研究分野で注目されている。しかしながら、3次元構造を有する異種基板上に自由自在に形成することはできず、形成制御に大きな制限がある。もしも、如何なる形状の基板上にも形成できれば、その応用は格段に拡大するといえる。

グラフェン層を形成する場合、予め金属薄膜を Si 基板上に形成し、その触媒反応により形成する方法が一般的である。本手法において非常に薄い Ni 薄膜を利用した場合には、Ni 薄膜を通して、Ni 薄膜と Si の界面にもグラフェンが形成される。この手法を Si ナノワイヤ表面に適応し、成長条件を最適化できれば、Si ナノワイヤ表面へのグラフェン層の3次元形成制御を可能とし、C/Si ヘテロ接合からなる新たな材料の創製に繋がると考えた。

研究代表者はナノ構造、特に1次元ナノワイヤに着目した構造機能化と新しい原理に基づく太陽電池性能向上に関する研究も行っている。ナノワイヤ内部の直径方向に pn 接合を持つナノワイヤ太陽電池では、キャリアの再結合抑制効果とナノワイヤの構造的特徴による低反射効果により変換効率を向上できる。しかし、このタイプの太陽電池では、ナノワイヤ直径が太くなるためナノ構造利用の利点であるフレキシブル特性が失われてしまう。一方、上述のグラフェン層/Si ナノワイヤの複合構造が形成できれば、フレキシブル特性を維持でき、且つ、ナノワイヤの特徴を活かした IV 族元素のみから形成される低コスト化と高い変換効率を両立した太陽電池セルの実現に繋がると考え、今回の研究構想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、従来は2次元平面にしか形成、成長できていないグラフェン層(単層-多層グラフェン膜)を、3次元形状を有するナノ構造表面に自在に形成するための技術確立し、グラフェン層/Si ナノ構造からなる新規複合材料の機能性と構造的利点を活かした高効率・フレキシブル特性を有する新規光電変換素子の開発に繋げることを目的とする。

3. 研究の方法

Si ナノワイヤアレイは、石英モールドと UV フォトリソグラフィとボッシュエッチングを組み合わせた手法により、n 型 Si(100) (1-10 Ωcm) 基板上に形成した。ナノワイヤの直径は約 200nm であり、基板上 10 mm x 10 mm の領域に形成した。

次に、2次元グラフェン層を Si ナノワイヤ表面上に3次元的に直接形成するための手法を紹介する。第 I の手法としては、ナノインプリント法で形成した Si ナノワイヤ先端の金属マスクを多層グラフェン膜の触媒として利用し、酸化膜を除去した活性な Si ナノワイヤ表面での CH₄ の分解促進効果を同時に活用することで、Si ナノワイヤ表面上へのグラフェン層の3次元形成を試みた。この成長はカーボンナノチューブ(CNT)成長の変形型といえる。3次元多層グラフェン膜成長の温度、CH₄ ガス圧、ガス流量、金属触媒(Ni、Cu、Co)依存性を調べ、形成条件を最適化した。特に Ni は、グラフェン及び CNT の成長において高い触媒効果を発揮しているため、まずは Ni で実験を行った。本手法が成功すれば欠陥の少ない3次元グラフェン層を形成できるが、ナノワイヤ先端のみが触媒活性である点が難点である。

第 II の手法では、Si ナノワイヤ表面全体を Ni 薄膜で被膜し、ナノワイヤ全体に触媒活性を拡大する(図1)。平坦な Si 上に酸化膜及び Ni 薄膜を形成した試料に CH₄ ガスによる CVD を行った結果では、Ni 薄膜を浸透して Ni 薄膜と酸化膜間にもグラフェン層の形成が確認されており、本現象を応用する。

まず、Si ナノワイヤ表面上にオゾン酸化を利用して酸化膜を形成した。オゾン酸化では、低温で高品質な極薄膜の酸化膜を形成することができ、酸化膜は Si と Ni が直接反応するのを防ぐ役割を持つ。酸化膜形成後 Ni をコーティングし、CH₄ ガスの CVD により Ni 表面及び Ni 薄膜と酸化膜の間にグラフェン層を形成した。テープによる物理的な剥離ではなく、硝酸等の化学エッチングにより Ni 薄膜を取り除き、酸化膜表面のグラフェン層のみを残すことで3次元グラフェン層/Si ナノワイヤから形成される新規構造の形成を行うのが特徴である。更に、Ni 薄膜形成前の酸化膜形成後に Si ナノワイヤ表面をポリマーコーティングし、熱処理によるポリマーのグラフェン化も試みる。

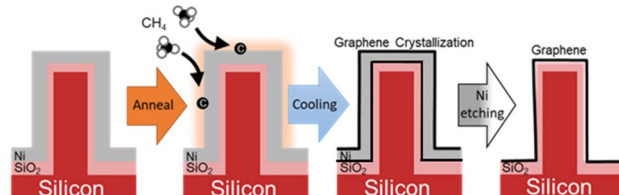


図1. Si ナノワイヤ表面へのグラフェン層形成プロセス。

形成されたグラフェン層/Si ナノワイヤの構造評価は走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を利用して行った。結晶性の評価は、励起光 532nm を利用したラマン分光法を利用した。吸収・反射特性は紫外-可視-赤外吸収分光装置により行った。光電変換特性に関しては、ソーラーシミュレータ (AM1.5G, 100 mW/cm²)

により行った。

4. 研究成果

(1) グラフェン/Si ナノワイヤ新構造形成

第 I の手法では、金属触媒が Si ナノワイヤの先端のみにしか存在していないため触媒活性が十分ではなく、Si ナノワイヤアレイ全面へのグラフェン層形成は困難であった。そこで、第 II の手法を中心に研究を実施した結果を報告する。図 1(a) は Si ナノワイヤアレイを形成した Si 基板表面の写真である。表面に光の干渉が観測されているが、これは、Si 基板表面に形成された Si ナノワイヤアレイの周期構造に起因する。図 1(b) は Si ナノワイヤアレイ表面に Ni 触媒をコーティングした後の SEM 像であり、図 1(c) は CVD プロセス後の TEM 像を、図 1(c-d) は SEM 像を示す。図 1(c-d) から、Si ナノワイヤアレイ表面に少し撓みが観測されるが、Si ナノワイヤ表面全体に薄膜が形成されているのが分かる。高分解能 TEM 観察により Si ナノワイヤ表面に形成された膜構造を詳細に調べた図 1(c) の結果から、Si ナノワイヤ表面には多層グラフェン層が形成されているのがはっきりと確認できた。この試料に関して、ラマン分光測定を行った結果を図 3 に示す。図 3 より、グラフェン層形成による D、G、2D ピークがそれぞれ、 1350 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 、 2700 cm^{-1} に観測された。D ピークの強度が比較的高いことから、形成された多層グラフェン層には多くの欠陥が存在すると思われる。これは、平面基板への成長と違い、Si ナノワイヤ表面の 3 次元の構造上への成長のためと考えられる。

本手法に加えて、Ni 薄膜形成前の酸化膜形成後に Si ナノワイヤ表面をアモルファスカーボンでコーティングし、熱処理によるアモルファスカーボンのグラフェン化も試みた。その結果、図 2 と同様に Si ナノワイヤ表面に多層グラフェン層を形成することに成功した。先の方法に比べて、多層グラフェン層の撓みは軽減された。図 4 に各プロセス段階でのラマン分光測定の結果を示す。アモルファスカーボンをコーティング、Ni 触媒をその上に形成後、He 雰囲気中で 875°C 、1 分のアニールした後に Ni 触媒をエッチングにより取り除くと、グラフェンの D、G、2D ピークがはっきりと観測された。Ni 蒸着後にラマンピークが観測されない理由は、Ni によりその下の信号がほとんどブロックされるためである。本実験により、アモルファスカーボンのコーティングといった簡単な手法でも Si ナノワイヤ表面に多層グラフェン層を形成できることを示すことができた。

(2) 光電変換素子応用

作製に成功した多層グラフェン/Si ナノワイヤ新構造における光電変換応用に関する研究を行った。Si ナノワイヤ上への多層グラフェンの 3 次元新構造の効果を検証するために、ナノワイヤアレイの形成されていない Si 基板にも多層グラフェンの CVD 成長を行い、比較実験を行った。図 5 に多層グラフェン/Si ナノワイヤ新構造ショットキー太陽電池セルの構造図と実際に作製したセルの写真を示す。フロント電極としては、金を利用して Si ナノワイヤ及び Si 基板表面に櫛形電極を形成した。裏面電極は Ti/Ag を使用した。セルサイズは全て 0.5 cm^2 に統一した。

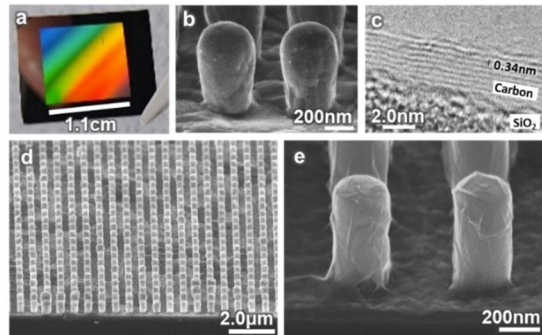


図 2. (a) Si ナノワイヤアレイを形成した Si 基板表面の写真. (b) Si ナノワイヤアレイ表面に Ni 触媒をコーティングした後の SEM 像. (c) CVD プロセス後の (c) TEM 像、(d) SEM 像と (e) その拡大図.

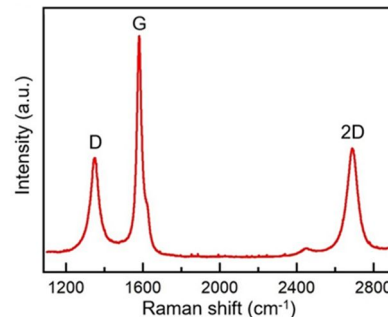


図 3. (a) グラフェン/Si ナノワイヤ構造のラマン分光測定結果.

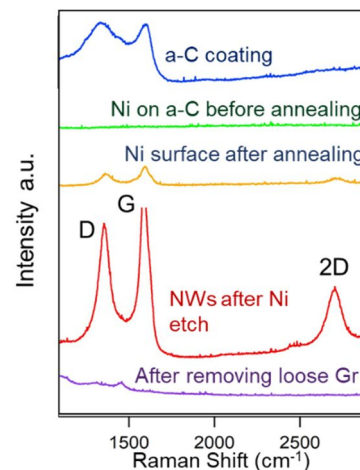


図 4. アモルファスカーボンを利用した グラフェン/Si ナノワイヤ構造形成の各段階でのラマン分光測定結果.

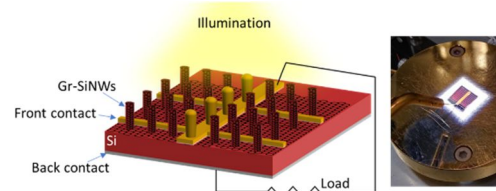


図 5. 多層グラフェン/Si ナノワイヤ新構造ショットキー太陽電池セルの構造図とセルの写真.

まず、多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造と多層グラフェン/Si 基板における反射特性を調べた結果を図 6 に示す。Si ナノワイヤアレイ構造を使用することで、300-1100 nm の全波長領域で低反射構造を実現できている。今回の Si ナノワイヤアレイ構造はナノインプリントリソグラフィおよびボッシュエッチングの組み合わせで形成したため反射低減効果はそれほど大きくない。硝酸銀とフッ酸を利用して形成したランダムなナノワイヤ構造の表面は非常に低反射構造に優れており、ホモジャンクションな太陽電池セルとしては適している。しかしながら、Si ナノワイヤ表面へのグラフェン層の 3 次元立体的

形成には、ナノインプリントリソグラフィおよびボッシュエッチングの組み合わせ法で形成される Si ナノワイヤ構造が適しており、本手法を採用した。

図 7 に、多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造と多層グラフェン/Si 基板における太陽電池特性を評価した J-V 評価結果と外部量子効率を調べた結果を示す。多層グラフェン/Si 基板を利用した太陽電池セルでは、短絡電流 (J_{sc}) 6.5 mA/cm²、開放電圧 (V_{oc}) 0.39 V、形状因子 (FF) 0.29、であり変換効率は僅か 0.73% であった。一方、多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造を利用した太陽電池セルでは、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF はそれぞれ 12.3 mA/cm²、0.43 V、0.42 と何れも Si 基板の場合よりも増大し、変換効率も 2.19% まで増大した。外部量子効率に関しては、300-1100 nm の全波長領域で多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造が多層グラフェン/Si 基板より高い値を示した。

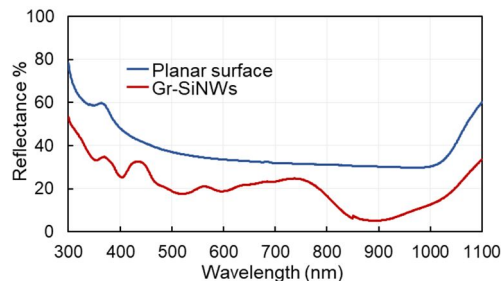


図 6. 多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造および多層グラフェン/Si 基板における反射特性評価の結果。

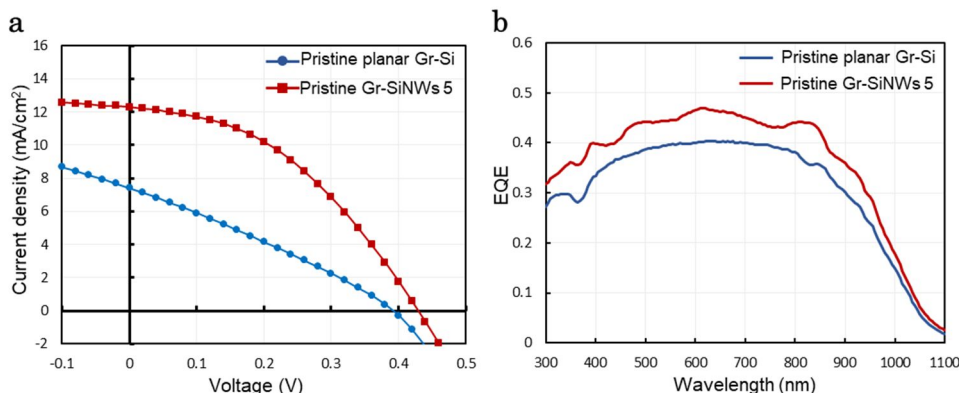


図 7. 多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造および多層グラフェン/Si 基板における J-V 特性評価および外部量子効率の測定結果。

次にグラフェン層と Si との間のショットキー接合特性を向上させるために、グラフェン層へのドーピング効果を調べる実験を行った。化学吸収されたドーパントは電子受容体として働き、グラフェンのフェルミレベルを変化させる。グラフェンを p 型ドーピングすることにより、グラフェンの仕事関数と伝導率が増加する。仕事関数の増加は V_{oc} を増加させ、伝導率の増加は J_{sc} を増加させる。本実験では、表面化学修飾する分子として HCl 分子を選択した。図 8 に示すように、多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造のグラフェン層表面への HCl 分子修飾により、 J_{sc} および V_{oc} が増大し、HCl 分子による表面ドーピングにより光電変換特性が改善されることを確認できた。表面ドーピングは簡便なドーピング手法ではあるが、安定性が課題である。そこで、本実験の HCl 分子修飾についても安定性を調べた。図 8 に示すように、1 日経過後に V_{oc} は変化しなかったが、 J_{sc} が低下し、本手法の適用には太陽電池セルの封止等を行い、大気に直接曝されないようにする必要があるといえる。更に、HCl 表面末端が失われた後、太陽電池性能は、HCl 表面末端前の場合よりも著しく悪化した。特に、非常に大きな直列電流が発生した。この理由は、HCl と裏面電極の Ag の反応による絶縁性塩化銀が形成されるためと考えられる。したがって、HCl による表面ドーピングは多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造を利用した本研究の太陽電池には適していないことが明らかとなった。

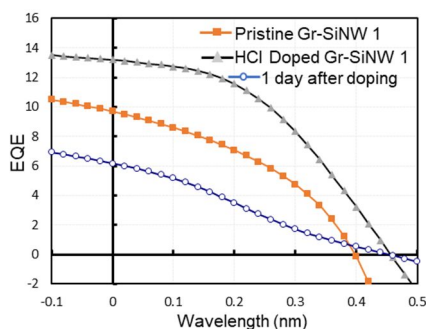


図 8. 多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造への HCl 表面ドーピングの有無および 1 日経過後の J-V 特性評価結果。

そこで、別の表面 p 型ドーピング分子として、 AuCl_3 を検討した。図 9 に AuCl_3 表面分子ドーピング前後の J-V 特性および外部量子効率の評価結果を示す。HCl 表面分子ドーピングの場合と同様に、表面分子修飾後に J_{sc} 、 V_{oc} および FF が増大した。最も特性の良い太陽電池セルにおいては、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF はそれぞれ 13.7 mA/cm^2 、 0.47 V 、 0.59 と何れも AuCl_3 表面分子ドーピング前の場合よりも増大し、変換効率も 3.83% まで増大した。HCl 表面分子ドーピングの場合と違って、 AuCl_3 表面分子ドーピングでは直列抵抗の増加が観測されなかった。これは、 AuCl_3 は HCl と違って裏面電極を損傷しないためである。また、 AuCl_3 分子は揮発性が低く、表面修飾効果が長く持続する。しかしながら、一般的に分子修飾に関しては、開放環境では時間の経過とともに消失するため、太陽電池セルの封止等を行い、大気に直接曝されないようにする必要があるといえる。

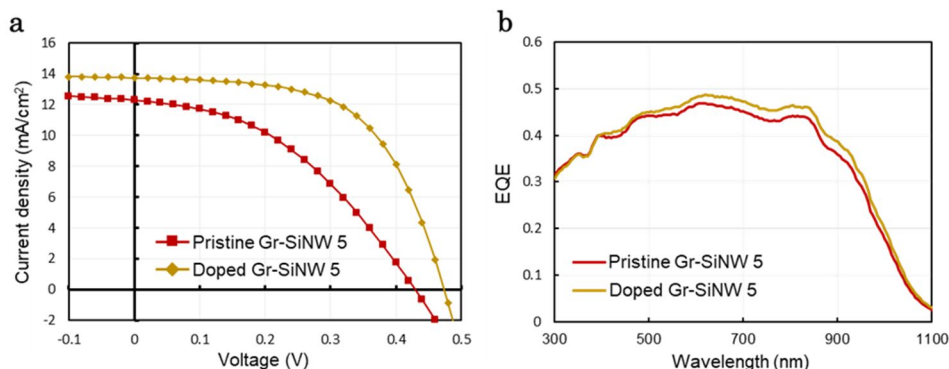


図 9. 多層グラフェン/Si ナノワイヤ構造への AuCl_3 表面ドーピングの有無による J-V 特性および外部量子効率の評価結果。

(3) まとめ

本研究では、Si ナノワイヤ表面上へのグラフェン膜の 3 次元形成とその新構造を利用した太陽電池応用に関する研究を行った。Ni 金属薄膜は、グラフェン形成の触媒として使用したが、典型的なグラフェン研究で使用される高温で長時間のアニールでは、グラフェンの成長は成功しなかったが、条件を最適化することでグラフェン膜を生成する新しい条件が発見された。本構造を用いて、Ni 触媒をエッチングした後に Si 表面上にオンサイトで残ることができる広い面積にわたる新規な NW 形状グラフェンの形成に成功した。この多層グラフェン/Si ナノワイヤ新構造を利用したショットキー接合太陽電池を作製し、光電変換現象を確認できた。また、表面分子ドーピングによる光電変換特性の向上にも成功した。ただし、本研究で Si ナノワイヤ表面上に 3 次元状に形成されたグラフェンには欠陥が多数存在しているため、太陽電池素子等への本構造の応用には、プロセスの改善による欠陥低減が重要になるといえる。

< 引用文献 >

- X. Zhang, W. Jevasuwan, Y. Sugimoto and N. Fukata, ACS Nano 13, 2019, 13403-13412.
- Stephan Wallace, Wipakorn Jevasuwan and Naoki Fukata, Nanoscale Advances 2, 2020, 1718-1725.
- Daniel Q. McNerny, B. Viswanath, Davor Copic, Fabrice R. Laye, Christophor Prohoda, Anna C. Brieland-Shoultz, Erik S. Polsen, Nicholas T. Dee, Vijayen S. Veerasamy, A. John Hart, Sci. Rep. 4, 2014, 5049.
- Stephan Wallace, Wipakorn Jevasuwan and Naoki Fukata, Nanoscale Advances. 2, 2020 5607-5614.
- Stephan Wallace, Wipakorn Jevasuwan and Naoki Fukata, Solar Energy 224, 2021, 666-671.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wallace Steaphan Mark, Jevasuwan Wipakorn, Fukata Naoki	4. 巻 2
2. 論文標題 On-site growth method of 3D structured multi-layered graphene on silicon nanowires	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 1718 ~ 1725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0na00098a	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 Wallace Steaphan Mark, Jevasuwan Wipakorn, Fukata Naoki	4. 巻 2
2. 論文標題 Adjustable metal particle grid formed through upward directed solid-state dewetting using silicon nanowires	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 5607 ~ 5614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NA00567C	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Naoki Fukata
2. 発表標題 Nanostructured Silicon Solar Cells
3. 学会等名 Tsukuba Global Science Week (TGSW2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoki Fukata
2. 発表標題 Nanostructured Silicon Solar Cells
3. 学会等名 2020 NCHU-NIMS Workshop on Devices and Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wipakorn Jevasuwan, Steaphan Wallace and Naoki Fukata
2. 発表標題 The On-Site Nanowire-Shape Graphene Formation for Silicon Nanowire-Based Schottky Junction Solar Cells
3. 学会等名 秋季第82回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Jevasuwan, N. Fukata
2. 発表標題 Al-Catalyzed Si Nanowire Formations on Thin Si Substrates and Photovoltaic Applications
3. 学会等名 The 31st International Conference on Defects in Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki FUKATA
2. 発表標題 Solar Cells with combined function of Silicon and Perovskite Nanostructures
3. 学会等名 2021 Materials Research Society-Taiwan International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki FUKATA
2. 発表標題 Solar Cells with combined function of Silicon and Perovskite Nanostructures
3. 学会等名 The 2021 Optics & Photonics Taiwan International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Fukata, Wipakorn JEVASUWAN
2. 発表標題 Nanostructured Si solar cells
3. 学会等名 Tunisia Japan Symposium- Materials for Sustainable Development: Fundamentals & Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	J. W i p a k o r n (JEVASUWAN Wipakorn) (40748216)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・主任研究員 (82108)	

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
---------	---------