

## Si 太陽電池性能向上のためのナノドット構造形成

草場 光博<sup>1</sup>, 橋田 昌樹<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>大阪産業大学工学部電気電子情報工学科(〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

<sup>2</sup>東海大学総合科学技術研究所(〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1)

<sup>3</sup>京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

### Nanodot Structuring for Improved Si Solar Cell Performance

Mitsuhiro KUSABA<sup>1</sup> and Masaki HASHIDA<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Osaka Sangyo University,  
3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574-8530

<sup>2</sup>RIST, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 252-1292

<sup>3</sup>ICR, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011

(Received August 5, 2024)

Nanodot structures with tips of about 20 nm were formed on the surface of Si solar cells by using nanosecond ultraviolet laser pulses. High-density nanodot structures with dimensions much smaller than the diffraction limit could be fabricated by irradiation at laser fluences below the melting threshold. Si solar cells with nanodot structures have the following advantages: reflectivity can be reduced to  $\leq 5\%$ , compressive stress can be applied to the tip of the structure, and the band gap energy can be made higher. Therefore, this nanodot structuring technology is expected to accelerate improvements in the efficiency of Si solar cells. This paper summarizes the results of research into the formation of nanostructures on the surface of Si solar cells by using a nanosecond ultraviolet laser, and introduces new findings and challenges.

**Key Words:** Nanodot structure, Excimer laser, Silicon solar cell, Compressive stress, Melting threshold

### 1. はじめに

材料表面に微細構造を形成させることで、撥水性、抗菌性<sup>1,2)</sup>や無反射性など材料に新規の機能性を付与させることができる。これは生物の形態や構造を模倣することによってものづくりに応用するバイオミメティクス<sup>3)</sup>としてよく知られている。

レーザーにより形成されるナノドット構造は、近年、半導体<sup>4)</sup>の他に金属<sup>5)</sup>や絶縁物<sup>6)</sup>の表面に均一に得られることが明らかにされている。このことから様々な固体への表面超微細加工として新たな分野が切り拓かれようとしている。本稿では一般的に使用されているシリコン太陽電池に注目し、その表面にレーザーではこれまで困難とされてきた20 nm程度の大きさのナノドット構造を形成する最新成果について紹介する。さらにナノドット構造を微細化することでバンドギャップが増加し、性能が向上する可能性についても言及する。

再生可能エネルギーとして最も多く使用されているシリコン太陽電池の場合、表面に1~10  $\mu\text{m}$ の大きさのピラミッド構造を形成させることで反射率を低減させ、太陽光から電気エネルギーへの変換効率の改善が図られて

いる<sup>7,8)</sup>。変換効率をさらに向上させるためには、太陽光スペクトルの最大強度を示す500 nm付近の反射率を低減させて、光吸収を増加させることや太陽電池の分光感度ピークを太陽光のピーク波長に近づけることが必要になる。反射率を低減させるには、ピラミッド構造表面に数100 nm以下の大きさのナノ微細構造(ナノ周期構造やナノドット構造など)を形成させることで達成できるとされる。太陽電池表面の反射率を低減させる構造としてモスアイ構造<sup>9)</sup>、ポーラス構造<sup>10)</sup>やレーザー誘起周期構造(LIPSS)<sup>11-13)</sup>が、変換効率の向上を実現する上で有望であると期待されている。特に、シリコン太陽電池上でのLIPSS形成は、他の方法と比較して時間の節約や結晶性を維持できるという利点がある。しなしながら、Fig. 1(a)に示すようにLIPSSの場合、周期構造の方向(x方向)の上部が有限の屈折率となり、y方向の屈折率がバルクシリコン太陽電池の屈折率となるため、反射率を大幅に低減させることは困難である。一方、Fig. 1(b)に示すように2次元に配列したナノドット構造では、ナノドット構造の上部の屈折率はほぼゼロを示し、上部から下部まで連続的に変化することから、ゼロに近い反射率を実現できる可能性がある。

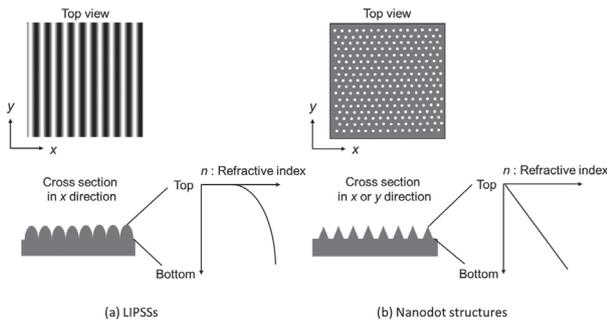


Fig. 1 Top and cross-sectional views of typical (a) laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) and (b) nanodot structures.

レーザーによるナノドット構造形成に関する報告は、材料として半導体(Si, Ge)についてレーザー波長 193 nm<sup>14)</sup>, 248 nm<sup>4,15)</sup>, 532 nm<sup>16)</sup>および 1.06  $\mu\text{m}$ <sup>17)</sup>などのナノ秒パルスレーザーに限られているようである。ただし一部の報告では、レーザー照射により形成される表面微細構造のことをウィスカ(Whisker)と名付けているが、レーザー照射条件が類似していることから、これも我々のナノドット構造と表現を統一して解説することにする。著者らはナノ秒紫外レーザーを用いてシリコン太陽電池表面に先端が 20 nm 程度で回折限界よりもはるかに小さいサイズのナノドット構造を高密度に形成させることに成功している<sup>4)</sup>。以下にナノドット構造形成の条件およびナノドット構造付与シリコン太陽電池の特徴についてまとめ、ナノドット構造形成に関する新たな知見および課題について紹介する。

## 2. ナノドット構造の形成

### 2.1 アブレーション閾値の測定

ナノ微細構造を形成させるために必要なレーザー照射条件の一つであるアブレーション閾値の測定を行った。ナノ秒紫外レーザーとして発振波長 308 nm のパルス幅 20 ns の XeCl エキシマレーザー (COMPex102, Lambda Physik) をアブレーション光源とし、レーザー照射後、レーザー顕微鏡 (VK-X250, KEYENCE) を用いて試料の照射痕を観察した。レーザーフルエンスに対するアブレーション率 (1 パルス当たりの加工痕の深さ) および加工径の関係を調べることで、アブレーション閾値を求めた。試料として各種金属<sup>18)</sup> および半導体材料の鏡面シリコン基板および表面にピラミッド構造をもつシリコン太陽電池<sup>19,20)</sup> のアブレーション閾値を報告している。アブレーション領域は高フルエンス領域と低フルエンス領域の 2 つ存在し、低フルエンス領域のアブレーション閾値を融解閾値と定義した。基板を融解することなくナノ微細構造を形成させるためには、この融解閾値以下のレーザーフルエンスで照射する必要がある。半導体材料の鏡面シリコンおよびシリコン太陽電池の高フルエンス領域のアブレーション閾値は同じ値 2.95 J/cm<sup>2</sup> であるが、低フルエンス領域の融解閾値はそれぞれ 1.4 J/cm<sup>2</sup> と 0.50 J/cm<sup>2</sup> となり、この違いは基板表面の構造によるもの

と考えた<sup>19,20)</sup>。

### 2.2 融解閾値のレーザー入射角度依存性

基板表面の構造に対する融解閾値の関係を調べるために、直線偏光に調整した XeCl エキシマレーザーを用いてレーザー光を入射角度 15°, 30°, 45° および 60° で鏡面シリコン基板に照射し、それぞれの入射角度でのレーザーフルエンスに対するアブレーション率の変化を測定した。基板表面に対して P 偏光で入射した場合、入射角度が大きくなるにつれて、融解閾値が低くなり、S 偏光で入射した場合、融解閾値が高くなることが分かった<sup>21)</sup>。

P 偏光および S 偏光に調整したレーザーで鏡面シリコン基板を照射したとき融解閾値の入射角度依存性が異なるのは、基板の反射率がレーザーの偏光方向によって異なることが関係していると考えた。ナノ秒レーザーによるアブレーション閾値 (融解閾値)  $F_{th}$  は一次元熱拡散モデルによって計算でき、次式で表される<sup>22)</sup>。

$$F_{th} = \frac{(T_m - T_0) \sqrt{\pi C_i k_i} \sqrt{\tau_L}}{2A} \quad (1)$$

ここで、 $T_m$  は材料の融点 (K)、 $T_0$  は材料の初期温度 (K)、 $C_i$  はイオンの熱容量 (J/cm<sup>3</sup>/K)、 $k_i$  はイオンの熱伝導率 (W/cm/K)、 $\tau_L$  はレーザーのパルス幅 (s)、 $A$  は吸収率である。融解閾値  $F_{th}$  は、材料の吸収率  $A$  に反比例することが分かる。鏡面シリコン基板の反射スペクトルを用いて基板表面で反射した光以外は全て吸収されると仮定することで (1) 式から融解閾値を見積もることができる。実験的に得られた融解閾値のレーザー入射角度依存性を比較したところ、傾向は比較的一致していることが分かり、融解閾値の入射角度およびレーザー偏光方向の依存性は基板の反射率が関係していると推測された。

### 2.3 ナノ微細構造形成 (LIPSS とナノドット構造)

シリコン太陽電池の基板面に対して垂直にレーザー照射するとピラミッド構造表面では、Fig. 2 のように入射角が 45° から 54° となる。この入射角の範囲では反射率は P 偏光の光の方が S 偏光よりも低くなるため、吸収率  $A$  は P 偏光の方が S 偏光よりも高くなる。従って P 偏光の光で照射した場合の融解閾値の方が S 偏光に比べて低くなる。ピラミッド構造の表面を融解することなくナノ微細構造を形成させるためには P 偏光で照射するときの融解閾値よりもわずかに低いレーザーフルエンスに調整して照射する必要がある。この場合、ナノ微細構造は、ピラミッド構造の P 偏光で入射する面 (P 偏光面) のみに形成され、S 偏光で入射する面 (S 偏光面) には、理屈上は形成されない。ピラミッド構造全体にナノ微細構造を形成させるためには偏光方向を 90° 回転させて照射するかランダム偏光や円偏光したレーザーで照射する必要がある。実際、直線偏光した XeCl エキシマレーザーをレーザーフルエンス 0.50 J/cm<sup>2</sup> (融解閾値) で偏光方向を 90° 回転させて照射したところ、ピラミッド構造の表面全体に数 100 nm のナノ周期構造を形成させることが達成されている<sup>21)</sup>。

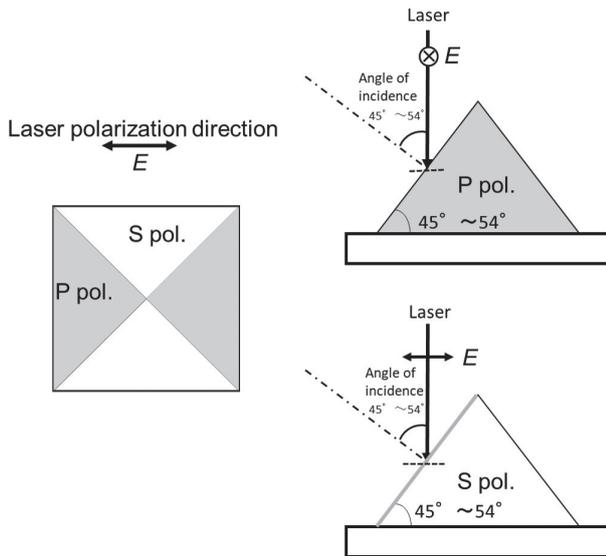


Fig. 2 Schematic diagram of the pyramid structure of a Si solar cell and laser incidence angle.

P 偏光面に対する融解閾値は S 偏光面の値よりも低い  
ため、S 偏光面にはナノ微細構造が形成されないと考え  
られるが、S 偏光面を電子顕微鏡観察すると 100 nm 以下  
の大きさのナノドット構造がレーザー波長の間隔で形成  
されていることが観察された<sup>23)</sup>。レーザー照射によるナ  
ノドット構造形成に関する報告はなされているものの、  
融解閾値フルエンス以下の領域でナノドット構造の形成  
閾値があることや形成メカニズムについての明確な報告  
はなされていない。今後、このレーザーフルエンス領域  
でのナノドット構造の形成メカニズムが解明できれば新  
たなナノ微細構造形成メカニズムとなりうると期待され  
る。

レーザー波長を変化させてナノドット構造の形成につ  
いて調べた。KrF エキシマレーザー(発振波長 248 nm)を  
用いた場合、融解閾値( $F_{th,248} = 0.47 \text{ J/cm}^2$ )以下のレー  
ザーフルエンス  $F = 0.49 F_{th,248}$ ,  $0.61 F_{th,248}$ ,  $0.74 F_{th,248}$ ,  
 $0.87 F_{th,248}$  および  $1.0 F_{th,248}$  で照射すると大きさのばら  
つきはあるものの全てのレーザーフルエンスでナノド  
ット構造が形成された。融解閾値以下の領域に形成閾値の  
存在を示唆しているものと考えられる。レーザーフルエ  
ンス  $0.87 F_{th,248}$  で照射した場合、Fig. 3 に示すように  
レーザーの回折限界以下の大きさ約 60 nm のナノド  
ット構造が形成され、その密度は  $29 \text{ dots}/\mu\text{m}^2$  であった<sup>4)</sup>。  
また、Nd:YAG レーザー(発振波長 532 nm)を用いた場  
合、ナノドット構造の密度は  $3.8 \text{ dots}/\mu\text{m}^2$  であった<sup>24)</sup>。照  
射レーザー波長とナノドット構造の密度の関係を  
Table 1 にまとめた。ナノドット構造の密度はレーザー波  
長の 2 乗に反比例することが分かる。また 532 nm の  
レーザー光を用いて水中で照射すると太陽電池表面には  
波長 400 nm のレーザー光が照射されると考えられ、形  
成されるナノドット構造の密度は空气中で得られたレー  
ザー波長に対するナノドット構造密度の関係と一致する  
ことが分かった<sup>24)</sup>。ナノドット構造の高密度化を図るた  
めには、短波長レーザーの使用もしくは媒質中での照射

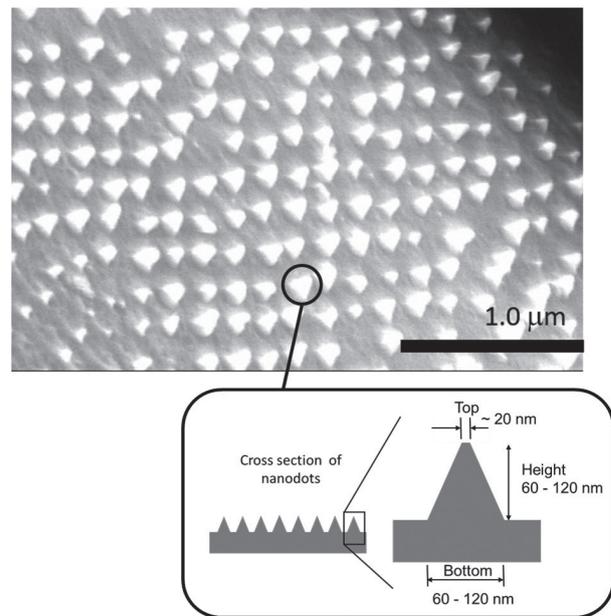


Fig. 3 SEM image<sup>23)</sup> and schematic of typical nanodot structure.

Table 1 Relationship between laser wavelength and nano-dot density.

Laser wavelength (nm)	Nanodot density (dots/ $\mu\text{m}^2$ )
248	29 <sup>4)</sup>
308	20 <sup>4)</sup>
400	7.3 <sup>24)</sup>
532	3.8 <sup>24)</sup>

が有効であることが分かる。

#### 2.4 ナノドット構造付与太陽電池の評価

KrF エキシマレーザー照射により高密度ナノドット構  
造が付与されたシリコン太陽電池の特徴について述べる。  
ナノドット構造の形成に関する報告はあるもののそれが  
付与された材料の評価に関する報告は我々の知る限り皆  
無である。高密度ナノドット構造が付与されたシリコン  
太陽電池の反射スペクトルを測定し、ナノドット構造の  
有無による波長 500 nm での反射率の差(低減量)は 11%  
に達した。ナノドット構造による反射率の低減量はナノ  
周期構造が付与された場合の低減量(3.3%)に比べて 3.3  
倍となり、ナノドット構造がシリコン太陽電池の反射率  
低減に有効であることが分かる。

ピラミッド構造のようなシリコン太陽電池の表面に構  
造物のある場合、多重反射や光閉じ込め効果により反射  
率が低減されることが報告されている<sup>7)</sup>。反射率の低減  
量  $\Delta R$  は、構造物の大きさが入射光の波長に比べて小  
さい場合、次式で表される。

$$\Delta R = R_0 - \left\{ 1 - \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \right\} T_D \quad (2)$$

$$T_D = T_0 \left[ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi\sigma_{rms} |n_0 - n_1|}{\lambda} \right)^\gamma \right] \right] \quad (3)$$

ここで、 $\Delta R$  は反射率の低減量、 $R_0$  は構造物が無い場合の反射率、 $n_0$ 、 $n_1$  はそれぞれ表面を構成する材料の屈折率、 $T_D$  は拡散反射率、 $T_0$  は表面構造(拡散+鏡面)透過率、 $\sigma_{rms}$  は表面粗さ(二乗平均平方根高さ)、 $\lambda$  は光の波長、 $\gamma$  は表面の高さ分布関数に依存する値(1.5~3の範囲)を示す。反射率の低減量はシリコン太陽電池の表面粗さに関係している。ナノドット構造が付与されたときの反射率低減量から(2)、(3)式を用いて表面粗さを評価すると33 nm程度であった<sup>25)</sup>。この値はSEM観察から得られたドット構造の大きさから評価した表面粗さともほぼ一致している。

反射スペクトルを用いてTaucプロットすることでバンドギャップ $E_g$ を評価することができる<sup>26)</sup>。ナノドット構造が付与される前と後のバンドギャップはそれぞれ1.05 eVと1.08 eVであった<sup>4)</sup>。ナノドット構造が付与されることでシリコン太陽電池のバンドギャップが30 meV程度高くなった。シリコンナノ結晶のバンドギャップと結晶の大きさ(直径)の関係についての報告があり<sup>27,28)</sup>、直径 $d=2.6\sim 6.1$  nmのシリコンナノ結晶のバンドギャップ $E_g$ (eV)は、直径と次の関係がある。

$$E_g = 1.16 + 11.8d^{-2} \quad (4)$$

(4)式を用いてナノドット構造の付与によるバンドギャップの変化量(30 meV)からナノ結晶の直径を見積もると20 nm程度であった。SEM観察からナノドット構造の高さおよび幅は60~120 nmの分布があり、レーザー照射により形成されたナノドット構造の形状は、Fig. 3のように先端のサイズが20 nm程度の三角形のナノドット構造と考えられる。

バンドギャップはナノドット構造の先端部のサイズで決まると考えられる<sup>29)</sup>。高効率シリコン太陽電池の開発のためには、ナノドット構造の微細化が課題となる。

ナノドット構造が付与されたシリコン太陽電池の結晶格子の歪みと結晶性を顕微ラマン分光法で評価した。融解閾値 $F_{th,248}$ でのレーザーフルエンスで照射した場合、ラマンスペクトルは照射前に比べてピーク波数が高波数側にシフトし、スペクトル幅が広がっていた。つまり圧縮応力が生じ、結晶性は悪くなった。しかしながら、融解閾値以下のレーザーフルエンス $F = 0.49 F_{th,248}$ 、 $0.61 F_{th,248}$ 、 $0.74 F_{th,248}$  および  $0.87 F_{th,248}$  で照射した場合、照射前の結晶性はほぼ保持されたまま、圧縮応力が生じていることが分かった。レーザーによるナノドット構造のこの圧縮応力の発生はバンドギャップが高くなる結果と関係しており<sup>30,31)</sup>、ナノドット構造の形成により圧縮応力が生じ、シリコン原子間の間隔が短くなることでバンドギャップが高くなったと考えられる。

レーザー波長が308 nm、400 nm および 532 nm でレーザー照射した場合のシリコン太陽電池の顕微ラマン分光の結果は、レーザー照射前後で結晶性は保持されているものの圧縮応力の発生は観測されなかった。これはナノ

ドット構造の密度や先端のサイズが関係していると考えられる。

### 3. まとめ

ナノ秒紫外レーザーを用いたシリコン太陽電池表面のナノ微細構造形成に関する研究についてまとめた。

ナノ秒レーザーを用いてナノ微細構造(ナノ周期構造、ナノドット構造)を形成させるためには、融解閾値付近以下のレーザーフルエンスで照射することで形成されることが知られているが、融解閾値の1/2のレーザーフルエンスでもナノドット構造が形成されることが分かった。これは融解閾値以下にナノドット構造の形成閾値フルエンスの存在を示唆するものと考えられる。形成されたナノドット構造はレーザー波長の間隔で形成され、先端が20 nmで高さおよび幅の大きさは60~120 nmの三角形の形状であった。密度はレーザー波長の2乗の逆数に比例することから、高密度化を図るためには短波長レーザーが有効である。ナノドット構造を付与したシリコン太陽電池の反射率の低減量はナノ周期構造が付与されたものに比べて3.3倍となっており、ナノドット構造が有効であることが示された。ナノドット構造をさらに微細化することで改善されると考えられる。ナノドット構造の形成により圧縮応力が付与され、バンドギャップが高くなることが示された。ナノドット構造の大きさを数nmまで微細化することで、シリコン太陽電池の反射率の低減およびより高いバンドギャップエネルギーは分光感度がより短波長側へのシフトにつながることから、シリコン太陽電池の高効率化が期待される。また、今まで融解閾値以下のレーザーフルエンスでの照射については全く未開拓な領域であり、ここで紹介した研究成果は新たなナノ微細構造の形成メカニズムの解明に大きく進展させる足がかりになるものと思われる。最後にナノドット構造は抗菌効果のある昆虫の翅<sup>2,3)</sup>に類似しており、太陽電池以外の応用も加速されることが期待される。

### 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科学研究費補助金(基盤研究(C) 課題番号 JP22K04766)、H30-R9 年度文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)基礎基盤研究「先端ビームによる微細構造物形成過程解明のためのオペランド計測」JPMXS0118070187、天田財団一般研究開発助成(課題番号 AF-2018203-A3、AF-2023225-B3、AF-2022233-B3)および大阪大学接合科学研究所「接合科学共同利用・共同研究拠点」共同研究員制度の支援を受けて行われた。

### 参考文献

- 1) N. Ogawa, K. Saito, K. Sunada, H. Ishiguro, H. Kojima, and T. Ito: J. Photopolymer Sci. Technol. **35** (2022) 213.
- 2) M. I. Kayes, M. Zarei, F. Feng, and P. W. Leu: Nanotechnol. **35**

- (2024) 025102.
- 3) A. Jaggesar, H. Shahali, A. Mathew, and P. K. D. V. Yarlagadda: *J. Nanobiotechnol.* **15** (2017) 64.
  - 4) K. Hirai, T. Tanaka, D. Tsutsumi, M. Hashida, H. Sakagami, and M. Kusaba: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **57** (2024) 385101.
  - 5) K. Seki, M. Okazaki, S. Yamaguchi, and M. Hashida: *The Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science* (IEE Japan, LAV-23-014, 2023) p. 15.
  - 6) S. Sugino, T. Nishimoto, M. Hashida, S. Iwamori, M. Kusaba, and Y. Miyasaka: *The Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science* (IEE Japan, LAV-24-011, 2024) p. 5.
  - 7) O. Isabella, J. Krč, and M. Zeman: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 101106.
  - 8) W. Shinohara: *Rev. Laser Eng.* **47** (2019) 137.
  - 9) Q. Chen, G. Hubbard, P. A. Shields, C. Liu, D. W. E. Allsopp, W. N. Wang, and S. Abbott: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 263118.
  - 10) P. Vitanov, M. Kamenova, N. Tyutyundzhiev, M. Delibasheva, E. Goranova, and M. Peneva: *Thin Solid Film.* **297** (1997) 299.
  - 11) J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, and A. Rosenfeld: *J. Laser Appl.* **24** (2012) 042006.
  - 12) R. Buividas, M. Mikutis, and S. Juodkazis: *Prog. Quantum Electron.* **38** (2014) 119.
  - 13) L. Gemini, M. Hashida, M. Shimizu, Y. Miyasaka, S. Inoue, S. Tokita, J. Limpouch, T. Mocek, and S. Sakabe: *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 194903.
  - 14) F. Sánchez, J. L. Morenza, R. Aguiar, J. C. Delgado, and M. Varela: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 620.
  - 15) Y. F. Guan, A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and D. A. Joy: *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** (2004) 2836.
  - 16) S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai, and T. Kato: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 103510.
  - 17) J. F. Young, J. E. Sipe, and H. M. van Driel: *Phys. Rev. B* **30** (1984) 2001.
  - 18) M. Kusaba, M. Hashida, and S. Sakabe: *J. Laser Micro/Nanoeng.* **13** (2018) 17.
  - 19) F. Nigo, M. Hashida, S. Sakabe, and M. Kusaba: *Rev. Laser Eng.* **47** (2019) 160.
  - 20) F. Nigo, M. Hashida, M. Tsukamoto, S. Sakabe, and M. Kusaba: *Appl. Phys. A* **126** (2020) 129.
  - 21) M. Kusaba, F. Nigo, and M. Hashida: *IEEJ Trans. Fund. Mater.* **143** (2023) 314.
  - 22) M. Sparks and E. Loh, Jr: *J. Opt. Soc. Am.* **69** (1979) 847.
  - 23) K. Hirai, T. Tanaka, M. Hashida, H. Sakagami, and Kusaba: *The Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science* (IEE Japan, LAV-23-008, 2023) p. 7.
  - 24) R. Taguchi, M. Hashida, S. Iwamori, M. Kusaba, and H. Sakagami: *The Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science* (IEE Japan, LAV-23-007, 2023) p. 1.
  - 25) K. Hirai, T. Tanaka, M. Hashida, H. Sakagami, and Kusaba: *The Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science* (IEE Japan, LAV-23-017, 2023) p. 27.
  - 26) P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk: *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 6814.
  - 27) T. Y. Kim, N. M. Park, K. H. Kim, and G. Y. Sung Y. W. Ok, T. Y. Seong, and C. J. Choi: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5355.
  - 28) B. Delley and E. F. Steigmeier: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1397.
  - 29) B. Kumar and R. K. Soni: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** (2008) 2576.
  - 30) K. Sato: *Chem. Educ.* **69** (2021) 480 (in Japanese).
  - 31) S. Kansara, P. D. Bhuyan, Y. Sonvane, and S. K. Gupta: *J. Mater. Sci.* **54** (2019) 11878.