

太陽電池用多結晶シリコンにおける転位密度・残留応力と総熱流出量の関係

中野, 智
九州大学応用力学研究所

高, 冰
九州大学応用力学研究所

原田, 博文
物質・材料研究機構

宮村, 佳児
物質・材料研究機構

他

<https://doi.org/10.15017/1526125>

出版情報：九州大学応用力学研究所所報. 145, pp.73-77, 2013-09. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

太陽電池用多結晶シリコンにおける 転位密度・残留応力と総熱流出量の関係

中野 智*¹ 高 冰*¹ 原田博文*² 宮村佳児*² 柿本浩一*¹

(2013年7月31日受理)

Relationship between outgoing total heat transfer rate and dislocation density, residual stress in multicrystalline silicon for solar cells

Satoshi NAKANO, Bing GAO, Hirofumi HARADA, Yoshiji MIYAMURA, Koichi KAKIMOTO,

E-mail of corresponding author: *snaka@riam.kyushu-u.ac.jp*

Abstract

Multicrystalline silicon is major materials for solar cells because of cost-effectiveness. The unidirectional solidification process is an important method for growing multicrystalline silicon ingot for solar cells. The requirements for photovoltaic industry are increase the conversion efficiency and yield rate of solar cells. Dislocation density and residual stress are main problems for multicrystalline silicon ingot to improve the quality for solar cells. The multiplication of dislocation and the residual stress in the crystal affect each other during cooling process. Therefore, it is important to control dislocation density and residual stress during the cooling process to get high-quality solar cells. We investigated the influence of outgoing total heat transfer rate on dislocation density and residual stress in multicrystalline silicon using the unidirectional solidification process for solar cells. The results showed that dislocation density and residual stress depend on outgoing total heat transfer rate from the crystal. This phenomenon is due to the change of energy in the crystal.

Key words : *silicon, solar cell, global model, computer simulation, unidirectional solidification method*

1. 緒言

一方向性凝固法は、多結晶シリコンを使用した高効率太陽電池を作成するために多用されている方法である。しかし、セルの変換効率を低下させる転位の発生が大きな問題となっている[1]。転位は、結晶化直後の冷却過程初期で、急激に増加することが報告されている[2, 3]。また、結晶育成中や切断時の破碎の原因である残留応力は、転位密度がほぼ一定となり、熱応力が緩和されなくなる冷却過程中期より増加することが報告されている[4]。このため、冷却過程における転位密度、残留応力の制御は、高効率太陽電池の作製にとって重要である。本研究では、Top heater と Side heater の電力の割合、および異なる冷却速度を用いた場合において、結晶中の転位密度・残留応力がどのような影響を受けるかを明らかにするために、数値計算による解析を行った。

2. 計算条件

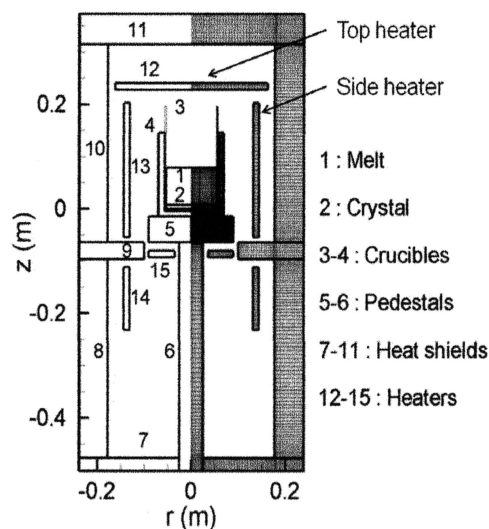


Fig. 1 炉内構成図

*1 九州大学応用力学研究所

*2 物質・材料研究機構

Fig. 1は、今回数値計算に用いた炉内構成図である。炉内構造物を各ブロックに分割し、すべての構造物の熱伝導、熱輻射および融液対流を考慮した、2次元非定常総合伝熱解析を行った[5, 6]。炉内のガス流れの効果は無視することとし、融液は非圧縮の状態下と仮定して考えている。次に、上記シミュレーションにより得られた温度分布データから熱応力分布を、最後にHaasen-Alexander-Sumino(HAS)モデル[7, 8]を用いて転位密度分布および残留応力を求めた。また、坩堝-結晶間の境界条件についてであるが、一般的に坩堝と結晶の固着を防ぐために、窒化珪素でできた離型剤を坩堝に塗布している。このため、離型剤を塗布し、結晶と坩堝が固着していない状態を境界条件として与え、数値計算を行った。結晶シリコンは単結晶を仮定しており、結晶の異方性は考慮していない。

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \dot{\varepsilon}_{ij}^e + \dot{\varepsilon}_{ij}^T + \dot{\varepsilon}_{ij}^c, \quad (1)$$

$\dot{\varepsilon}_{ij}$, $\dot{\varepsilon}_{ij}^e$, $\dot{\varepsilon}_{ij}^T$ そして $\dot{\varepsilon}_{ij}^c$ はそれぞれ、全歪み速度、弾性歪み速度、熱歪み速度、クリープ歪み速度である。クリープ歪み速度と転位密度の時間変化の式を以下に示す。

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^c = \frac{1}{2} b k_0 (\tau_{eff})^p \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) N_m \frac{1}{\sqrt{J_2}} \cdot S_{ij}, \quad (2)$$

$$\dot{N}_m = K k_0 (\tau_{eff})^{p+\lambda} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) N_m, \quad (3)$$

$$\tau_{eff} = \sqrt{J_2} - D \sqrt{N_m}, \quad (4)$$

$$J_2 = \frac{1}{S_{ij} S_{ij}}, \quad (5)$$

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij}, \quad (6)$$

b はパーガーズベクトル、 τ_{eff} は実効応力、 Q はパイエルスポテンシャル、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 N_m は転位密度、 S_{ij} は偏差応力、 J_2 は偏差応力の第2不変量、 D は歪み硬化係数、 k_0 , K , p , λ はそれぞれ材料定数である。 σ_{ij} は σ_{rr} , σ_{zz} , $\sigma_{\varphi\varphi}$, σ_{rz} を示しており、それぞれ半径方向、垂直方向、周方向の応力、および剪断応力を示している。

軸対称を用いた場合における運動量保存の式を以下に示す。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{rr}) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{rz}) - \frac{\sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{rz}) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma_{zz}) = 0, \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{\varphi\varphi} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{rz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr} - \varepsilon_{rr}^T - \varepsilon_{rr}^c \\ \varepsilon_{\varphi\varphi} - \varepsilon_{\varphi\varphi}^T - \varepsilon_{\varphi\varphi}^c \\ \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{zz}^T - \varepsilon_{zz}^c \\ \varepsilon_{rz} - \varepsilon_{rz}^T - \varepsilon_{rz}^c \end{pmatrix}, \quad (9)$$

応力の緩和に対しては、上記の式を用いた。 c_{ij} はシリコン結晶の弾性係数である。それぞれ以下のような値になる。 $c_{11} = c_{22} = c_{33} = 165.77$ GPa, $c_{12} = c_{13} = c_{23} = 63.93$ GPa, $c_{44} = 79.62$ GPa [9]。

3. 計算結果

Fig. 1に示すように、今回我々はTop heater (block12)とSide heater (block13)を用いて数値計算を行い、Top heaterの電力が大きい場合(Top heating system)とSide heaterの電力が大きい場合(Side heating system)において比較検討した。また、結晶凝固後の冷却過程において、Fast cooling (28.6W/min)とSlow cooling (3.2W/min)という、異なる冷却速度を用いて比較検討した。Fig. 2, 3は、Top heating systemとSide heating systemを用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図と、(b) 残留応力分布図である。ただし、冷却速度は、同じFast coolingを用いている。Fig. 2, 3より、Top heating systemを用いた場合の方が、Side heating systemを用いた場合より、転位密度が低減することがわかった。

Fig. 4は、転位密度の増加量と結晶底温度との関係を示した図である。図より、転位密度は結晶凝固終了後の冷却過程初期である高温領域において、急激に増加していることがわかる。これは冷却過程初期の高温領域における、結晶からの総熱流出量の差が原因だと考えられる。Fig. 5は、結晶凝固終了後の冷却過程初期である高温領域における、結晶からの総熱流出量を示した図である。総熱流出量とは、結晶表面、側面、底面における熱の流出・流入量をすべて合計したものであり、正の場合は、結晶からの熱の流出を、負の場合は、結晶への熱の流入を示している。Fig. 5より、結晶凝固終了後の冷却過程初期である高温領域において、結晶からの総熱流出量はSide heating systemを用いた場合の方が、Top heating systemを用いた場合より大きいことがわかる。結晶内温度分布によって決まる熱応力が大きいほど、転位密度分布も増加する。結晶からの熱の流出量は、結晶内温度分布によって決まる。よって、結晶からの熱の流出量は、転位密度分布に大きく影響を与えるということが考えられる。

Fig. 6は、結晶凝固終了後の冷却過程初期である高温領域における、結晶表面での熱流入量を示した図である。図より、結晶表面における熱流入量は、Top heating systemを用いた場合の方が、Side heating systemを用いた場合より

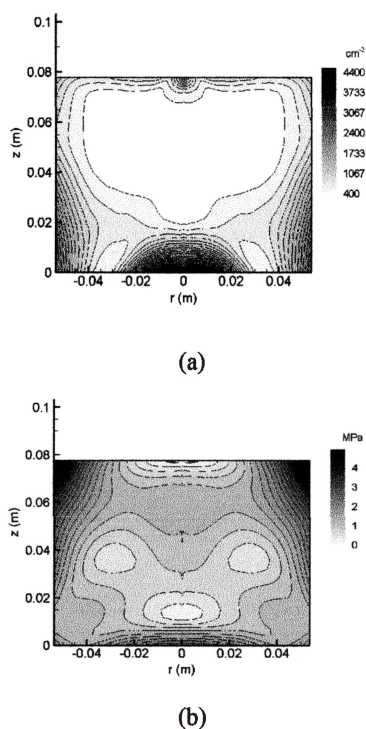


Fig. 2 Side heating system、および fast cooling rate (28.6W/min)を用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図 (b) 残留応力分布図

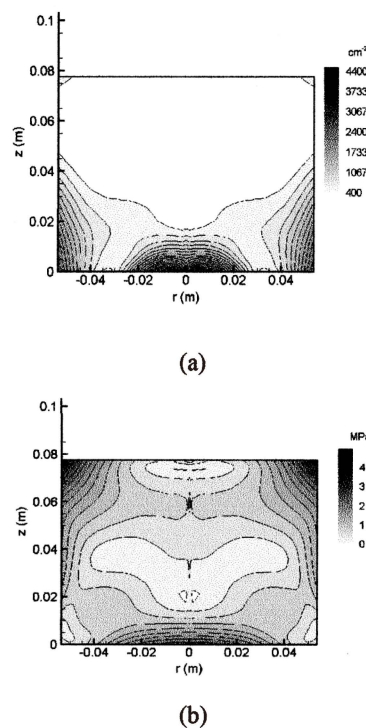


Fig. 3 Top heating system、および fast cooling rate (28.6W/min)を用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図 (b) 残留応力分布図

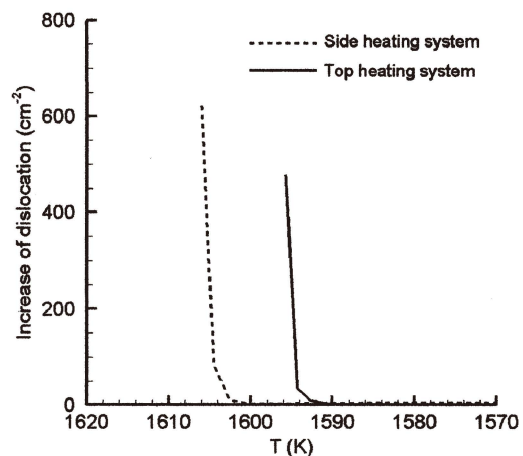


Fig. 4 転位密度の増加量と結晶底温度との関係

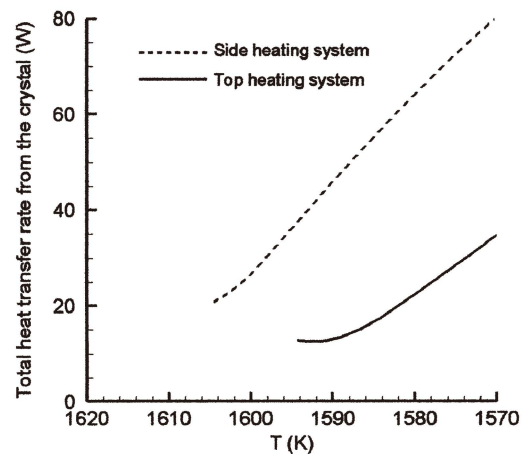


Fig. 5 結晶からの総熱流出量と結晶底温度との関係

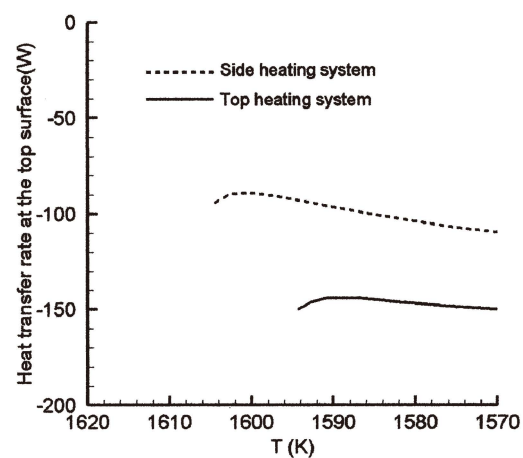


Fig. 6 結晶表面における熱流入量と結晶底温度との関係

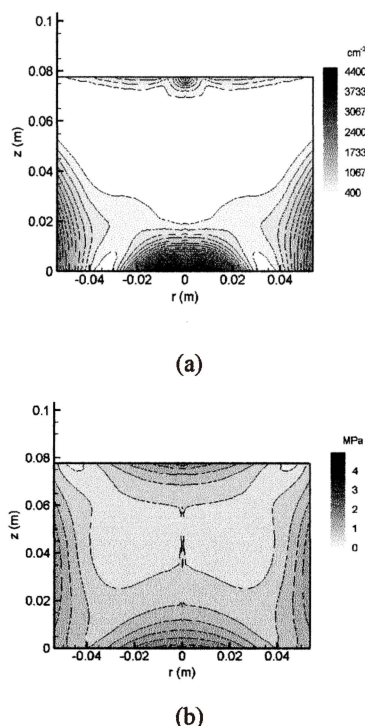


Fig. 7 Side heating system、および slow cooling rate (3.2W/min)を用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図 (b) 残留応力分布図

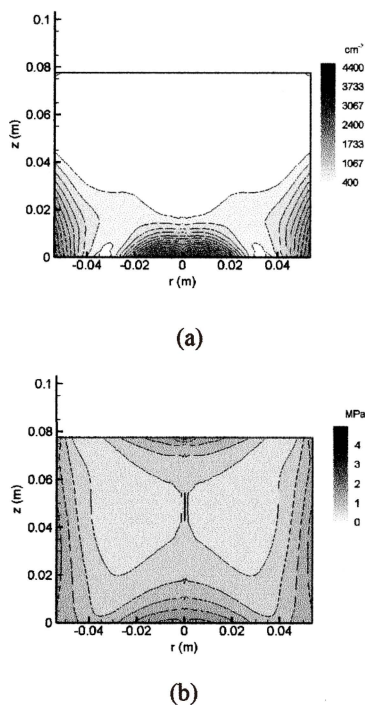


Fig. 8 Top heating system、および slow cooling rate (3.2W/min)を用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図 (b) 残留応力分布図

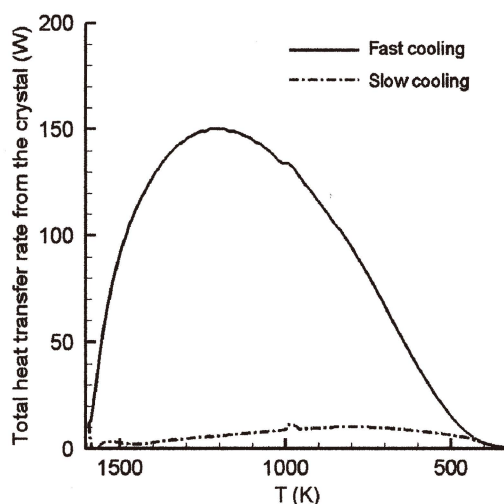


Fig. 9 異なる冷却速度を用いた場合における、結晶からの総熱流出量と結晶底温度との関係 (Top heating system を用いた場合)

大きいことがわかる。Top heating system を用いて、結晶表面における熱の流入量を増加させることにより、結晶底面からの熱の流出を補うことで、結晶内エネルギーの急激な変化を減少させている。これにより、Top heating system を用いた場合の方が、Side heating system を用いた場合より、転位密度が低減すると考えられる。

Fig. 7, 8 は、Top heating system と Side heating system を用いた場合における、室温時の(a) 転位密度分布図と、(b) 残留応力分布図である。ただし、冷却速度は、同じ Slow cooling を用いている。図より、冷却速度が遅くなると、残留応力は低減する。また、冷却速度が遅い場合でも、Top heating system を用いた場合の方が、Side heating system を用いた場合より、転位密度が低減することがわかった。すなわち、残留応力は冷却速度に依存するが、転位密度は冷却速度にはあまり依存しないということがわかった。

Fig. 9 は、Top heating system を用いた場合における、異なる冷却速度を用いた場合の、結晶からの総熱流出量を示した図である。異なる冷却速度を用いた場合、Fig. 3 (b)、Fig. 8 (b)に示すように、Slow cooling を用いた場合の方が、Fast cooling を用いた場合より、残留応力が減少することがわかった。この傾向は Side heating system を用いた場合でも同様である。これは Fig. 9 からわかるように、冷却過程の中・低温領域において、Fast cooling を用いた場合の方が Slow cooling を用いた場合より、総熱流出量が大きくなるためであると考えられる。転位は、冷却過程初期の高温領域においてのみ増加するため、冷却過程中期の中・低温領域からは、熱応力が緩和されず、残留応力が増加すると考えられる。よって、冷却過程の中・低温領域において、総熱流出量を制御することが、結晶内残留応力の低減にとって重要だと考えられる。

4. 結論

一方向性凝固法を用いた太陽電池用多結晶シリコン育成時における転位密度、および残留応力に対する総熱流出量の影響について、数値解析を用いて検討した。その結果、Top heating system を用いた場合の方が、転位密度の低減に大きく寄与することがわかった。これは Top heating system を用いて、結晶表面における熱の流入量を増加させることにより、結晶底面からの熱の流出による結晶内エネルギーの急激な変化を減少させたためだと考えられる。また、冷却過程の中・低温領域において、結晶からの総熱流出量を制御することが、結晶内残留応力の低減に重要であるということがわかった。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省のもと、NEDOから委託され、実施したものであり、関係各位に深く感謝致します。

また、日頃から御指導いただいている九州大学 応用力学研究所 寒川 義裕准教授、西安交通大学の劉 立軍教授、陳 雪江准教授に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Physica B* 376-377 (2006) 236-239
- 2) M. M'Hamdi, E. A. Meese, E. J. Øvrelid and H. Laux, *Proceedings 20th EUPVSEC* (2005) 1236.
- 3) D. Franke, T. Rettelbach, C. Häβler, W. Koch and A. Müller, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 72 (2002) 83.
- 4) S. Nakano, X.J. Chen, B. Gao, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 280.
- 5) K. Kakimoto, L. J. Liu and S. Nakano, *Mater. Sci. Eng.*, B134 (2006) 269.
- 6) Lijun Liu, S. Nakano, K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 515.
- 7) H. Alexander, P. Haasen, *Solid State Physics* 22 (1968) 27.
- 8) M. Suezawa, K. Sumino, I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.* 51 (1979) 217.
- 9) W. Martienssen, H. Warlimont (Eds.), *Handbook Condensed Matter and Materials Data*, Springer, 2005.