

## シリコン結晶中転位密度に対する半径方向温度差の影響

中野, 智  
九州大学応用力学研究所

<https://hdl.handle.net/2324/1956610>

---

出版情報：九州大学応用力学研究所技術職員技術レポート. 19, pp.44-51, 2018-10. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

# シリコン結晶中転位密度に対する半径方向温度差の影響

中野 智

## 要旨

転位は、シリコン結晶の品質を決める大きな要因の1つである。よって、転位密度を低減することは、シリコン太陽電池の品質の向上にとって大変重要である。転位は、結晶成長終了後の冷却過程において増加することが報告されているが、未だ明らかになっていない部分が多い。そこで本稿では、シリコン結晶の冷却過程における転位密度と結晶の半径方向温度差との関係に着目し、3次元数値計算を用いて解析を行った。

## キーワード

転位 シミュレーション 半径方向温度差

## 1. はじめに

現在、世界は将来的な化石燃料の枯渇といったエネルギー問題や、地球温暖化をはじめとする多くの環境問題に直面している。2016年11月に発効した世界的合意（パリ協定）では、今世紀中の「温室効果ガス排出の実質ゼロ」といった目標が掲げられ、日本でも2030年までに温室効果ガスの排出を2013年度の水準から26%削減し、2050年までには80%削減するという目標が提示された。このように、再生可能エネルギーの重要性が世界的にクローズアップされている中、太陽光発電はこれら多くの問題を解決可能な発電方法の1つとして、現在注目されている。この太陽光発電の普及にとって、さらなるコスト削減や変換効率の向上が重要な課題となっている。一方向性凝固法は、太陽電池用多結晶シリコンインゴットの代表的な結晶育成方法の1つである。この結晶育成方法の特徴として、低コストで大量生産が可能なが挙げられる。しかし、太陽電池の変換効率を低下させる要因である転位密度の低減が、大きな問題となっている<sup>[1]</sup>。このように、太陽電池の変換効率や歩留まりといった品質や生産性の向上にとって、転位密度の低減は大変重要である。

転位は、結晶成長終了後の冷却過程、特に高温領域である冷却過程初期において増加すること<sup>[2]</sup>、この高温領域において結晶を徐冷することで、転位の増加を抑制可能だということが報告されている<sup>[3]</sup>。しかしこの点については多くの意見があり、未だ詳細は明らかになっていない。本研究では、我々が開発した数値計算コードを用いて、結晶中心部一端部間の半径方向温度差と転位密度との関係を解析し、冷却過程初期における転位密度の増加を抑制可能な結晶の冷却方法について明らかにすることを目的としている。

## 2. 数値計算方法

結晶育成過程における転位の増殖を解析するために、我々はHaasen-Alexander-Sumino(HAS)モデルを適用した数値計算コードを開発した<sup>[4-8]</sup>。図1に今回の数値計算で使用した小型炉の炉内構成図を示す。ヒーターは天井ヒーター（部材番号12）と横ヒーター（部材番号13）を用い、ヒーター電力の割合は、それぞれ25%：75%に設定している。育成した結晶高さは75mm、直径は105mmである。図2(a)に数値計算で用いた結晶成長プロファイルを、図2(b)に図2(a)の結晶成長プロファイルを用いた場合における結晶中心底部の温度履歴を示す。図2(a)に示すように、今回はヒーター位置を上昇させて結晶を育成するヒーター位置制御法（トラベリングヒーター法）を用いて結晶成長を行い、凝固終了後はヒーター位置を一定にし、ヒーターパワーを降下させることで結晶を冷却している。凝固終了後に結晶を急冷した場合をCase1、徐冷した場合をCase2としている。

本研究では、炉内構造物を15のブロックに分割し、全ての部材の熱伝導、熱輻射、および融液対流を

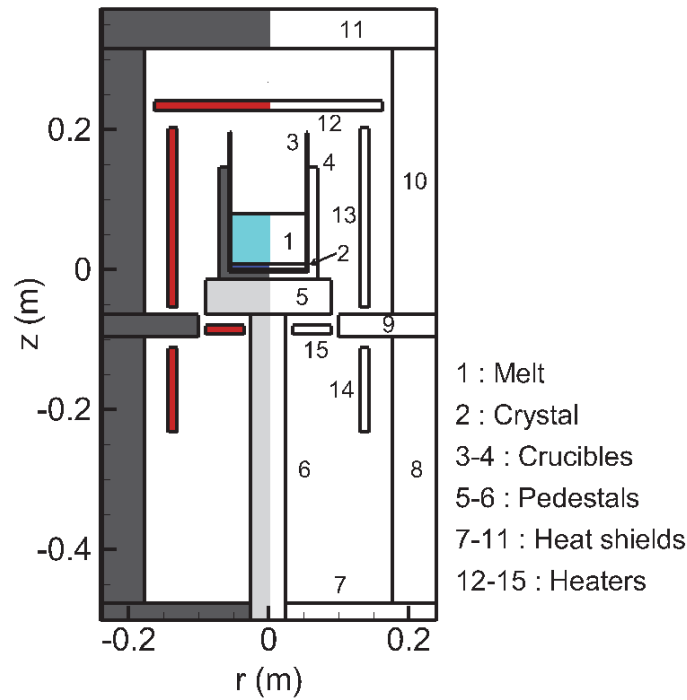


図1 炉内構成図

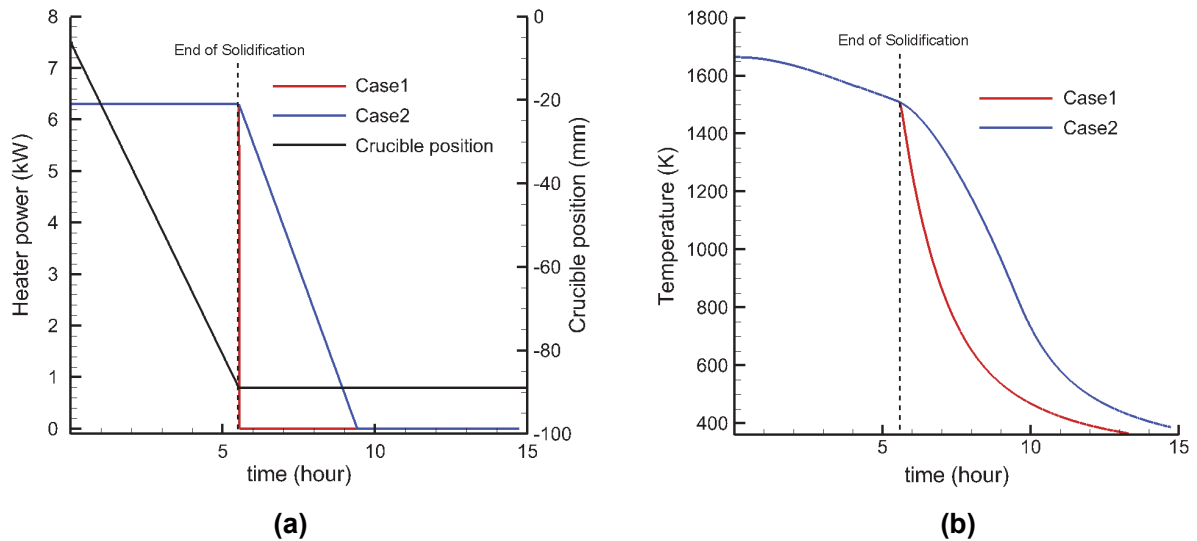


図2 (a) 結晶成長プロファイル、(b) 結晶中心底部の温度履歴

考慮した 2 次元非定常総合伝熱解析を行い、炉内全体の温度分布と融液対流の流れを求めている<sup>[9-11]</sup>。次に、数値計算を用いて得られた結晶の温度分布データから結晶中の熱応力を求め、HAS モデルを適用した数値計算コードで転位密度分布を求めている。数値計算によって得られた応力成分を用いて、各すべり方向のせん断応力<sup>[12]</sup>を求め、Orowan の式より求めた塑性ひずみ速度  $d\varepsilon_{pl}^{(\alpha)}/dt$  を以下に示す<sup>[13]</sup>。  $N_m$ 、 $\alpha$ 、 $b$ 、 $v$  は、それぞれ転位密度、すべり方向、バーガーズベクトル、転位のすべり速度である。

$$\frac{d\varepsilon_{pl}^{(\alpha)}}{dt} = N_m^{(\alpha)} v^{(\alpha)} b, \quad (1)$$

すべり方向  $\alpha$  の可動転位密度の式を以下に示す。  $\tau_{eff}$  は実効応力、 $K$ 、 $K^*$  は増加係数である<sup>[6-8]</sup>。

$$\frac{dN_m^{(\alpha)}}{dt} = KN_m^{(\alpha)}v^{(\alpha)}\tau_{eff}^{(\alpha)} + K^*N_m^{(\alpha)}v^{(\alpha)}\tau_{eff}^{(\alpha)}\sum_{\beta \neq \alpha} f_{\alpha\beta}N_m^{(\beta)} - 2r_cN_m^{(\alpha)}N_m^{(\alpha)}v^{(\alpha)}, \quad (2)$$

転位のすべり速度  $v$  を以下に示す。

$$v^{(\alpha)} = v_0 \left( \frac{\tau_{eff}^{(\alpha)}}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right), \quad (3)$$

$v_0 = 5000 \text{ m/s}$ 、 $\tau_0 = 1 \text{ MPa}$ 、 $k_b = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 、 $m = 1$ 、 $U = 2.2 \text{ eV}$  [14]である。

実効応力の式は以下の式で表せる。 $\tau^{(\alpha)}$ は分解せん断応力、 $\tau_i^{(\alpha)}$ は短領域の障害を越えるのに必要な応力、 $\tau_b^{(\alpha)}$ は可動転位によって生じる長領域の弾性応力である[6-8, 14]。

$$\tau_{eff}^{(\alpha)} = \langle \tau^{(\alpha)} - \tau_i^{(\alpha)} - \tau_b^{(\alpha)} \rangle, \quad (4)$$

$$\tau_i^{(\alpha)} = \mu b \sqrt{\sum_{\beta} a_{\alpha\beta} (N_m^{(\beta)} + N_i^{(\beta)})}, \quad (5)$$

$$\tau_b^{(\alpha)} = \mu b \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \sqrt{N_m^{(\beta)}}, \quad (6)$$

すべてのすべり方向の転位密度と塑性ひずみを計算後、合計の転位密度と塑性ひずみを求める。 $\mathbf{n}^{(\alpha)}$ 、 $\mathbf{m}^{(\alpha)}$ は、それぞれすべり面とすべり方向の単位ベクトルである。

$$N_m = \sum_{\alpha=1}^{12} N_m^{(\alpha)}, \quad (7)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{pl} = \sum_{\alpha=1}^{12} \boldsymbol{\varepsilon}_{pl}^{(\alpha)} \frac{1}{2} (\mathbf{n}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{m}^{(\alpha)} + \mathbf{m}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{n}^{(\alpha)}) \text{sign}(\tau^{(\alpha)}). \quad (8)$$

### 3. 結果・考察

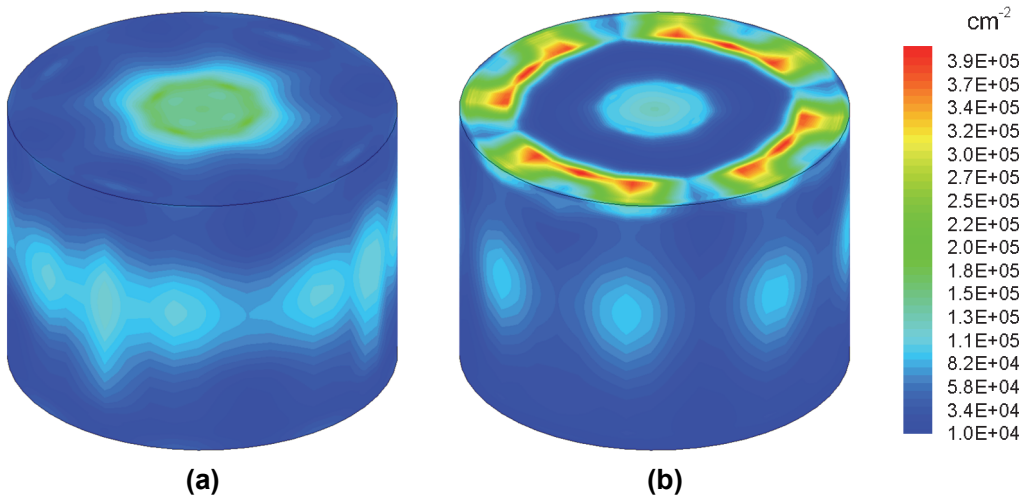


図3 (a) 急冷(Case1)、(b) 徐冷(Case2)を用いた場合における転位密度分布図

図3に(a) 急冷(Case1)、(b) 徐冷(Case2)を用いた場合における転位密度分布図を示す。図より、(a) 急冷(Case1)を用いた場合の方が(b) 徐冷(Case2)を用いた場合より転位密度が低く、特に結晶上部において大きな差が出ている。このように、従来の知見と異なる結果が得られたため、この原因について解析を

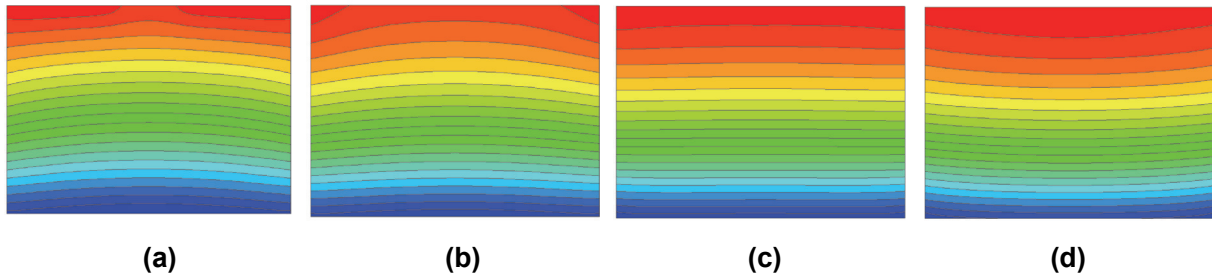


図4 急冷(Case1)を用いた場合における結晶温度分布図の結晶中心底部温度依存性 ((a)1677K(結晶凝固終了直後)、(b)1646K、(c)1608K、(d)1563K)

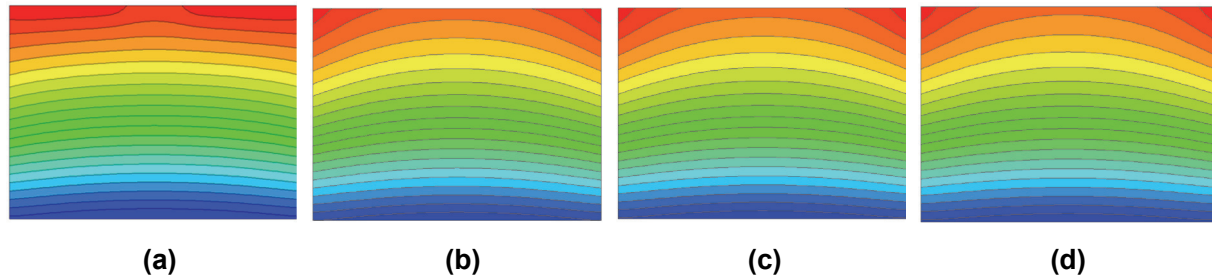


図5 徐冷(Case2)を用いた場合における結晶温度分布図の結晶中心底部温度依存性 ((a)1677K(結晶凝固終了直後)、(b)1646K、(c)1608K、(d)1563K)

行った。

図4、図5に、それぞれ急冷(Case1)、徐冷(Case2)を用いた場合において、結晶中心底部の温度が(a)1677K(結晶凝固終了直後)、(b)1646K、(c)1608K、(d)1563Kの結晶温度分布図を示す。図4、5より、転位が主に増加すると報告されている結晶成長終了直後の高温領域である冷却過程初期において、徐冷(Case2)を用いた場合の方が結晶上部の半径方向温度差が大きい状態で結晶が冷却されていることがわかる。これに対して急冷(Case1)を用いた場合、結晶中心底部の温度が(c)1608Kの時には、結晶温度分布形状がほぼ水平な形状になっており、半径方向温度差が減少していることがわかる。

図6は、急冷(Case1)、徐冷(Case2)を用いた場合における結晶上部、および底部の半径方向温度差に対する結晶中心底部温度依存性を示した図である。図より、転位密度が低い結晶底部では半径方向温度差

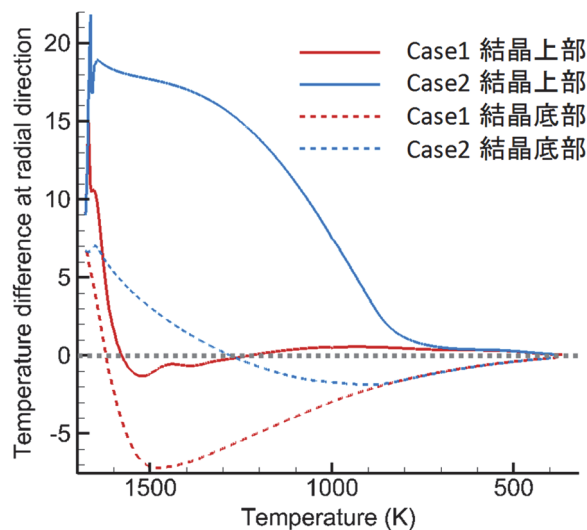


図6 急冷(Case1)、徐冷(Case2)を用いた場合における結晶上部、底部の半径方向温度差に対する結晶中心底部温度依存性

が小さいことがわかる。これに対して、転位密度が高い結晶上部では、半径方向温度差が大きいことがわかる。また、徐冷(Case2)を用いた場合の方が、転位が増殖しやすい高温領域において半径方向温度差が大きい状態で冷却が進んでいるが、急冷(Case1)を用いた場合では、結晶中心底部の温度が約 1600K 付近で半径方向温度差が 0 まで急激に減少していることがわかる。よって、冷却過程初期の高温領域において、半径方向温度差が大きい場合に転位密度が増加すると考えられる。このため、冷却過程初期の高温領域において、半径方向温度差を早く減少させることが、転位密度の低減にとって重要だと考えられる。今回の数値解析について考察した結果、凝固終了直後の温度分布（半径方向温度差）と熱流出量と

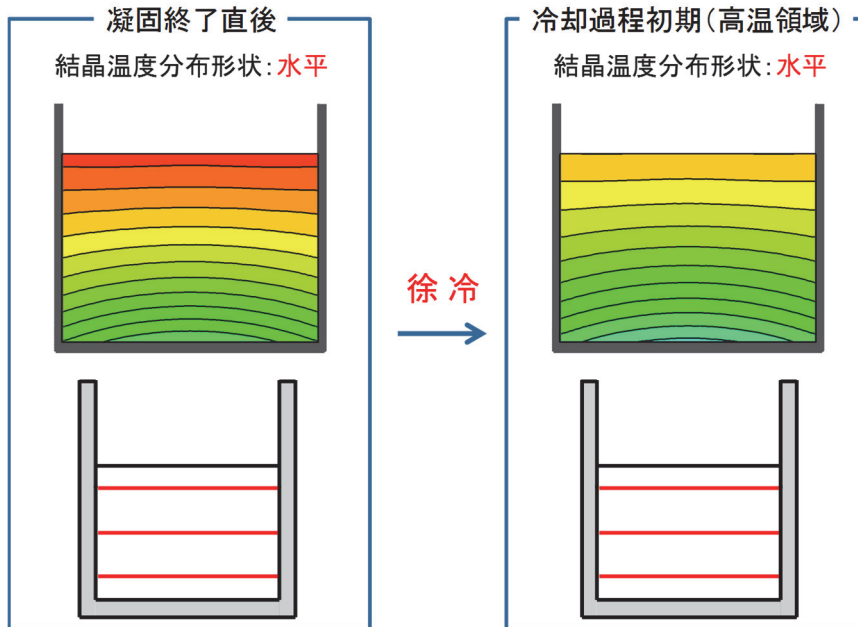


図 7 冷却速度：徐冷、凝固終了直後の結晶温度分布形状：水平の場合における冷却過程初期（高温領域）の結晶温度分布図

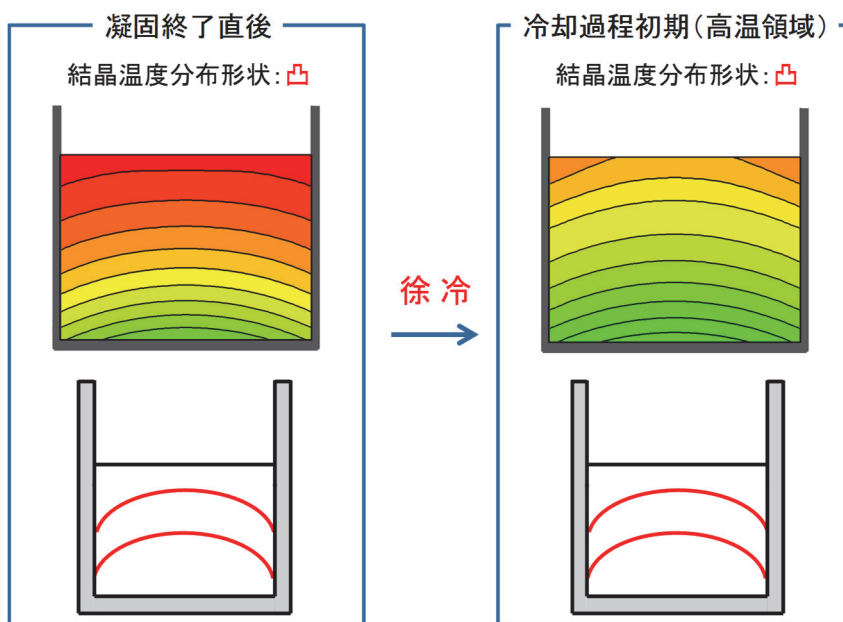


図 8 冷却速度：徐冷、凝固終了直後の結晶温度分布形状：凸の場合における冷却過程初期（高温領域）の結晶温度分布図

熱流出の方向が、転位密度の低減に大きく影響していると考えられる。

図 7-10 に、冷却速度：急冷もしくは徐冷、凝固終了直後の結晶温度分布形状：水平もしくは凸形状の場合における冷却過程初期（高温領域）の結晶温度分布図を示す。図 7、8 より、冷却速度に徐冷を用いた場合、結晶内温度分布の変化は小さいと考えられる。このため、凝固終了直後の結晶温度分布形状を維持した状態で冷却過程初期の高温領域では冷却されていると考えられる。しかし、図 9、10 のように

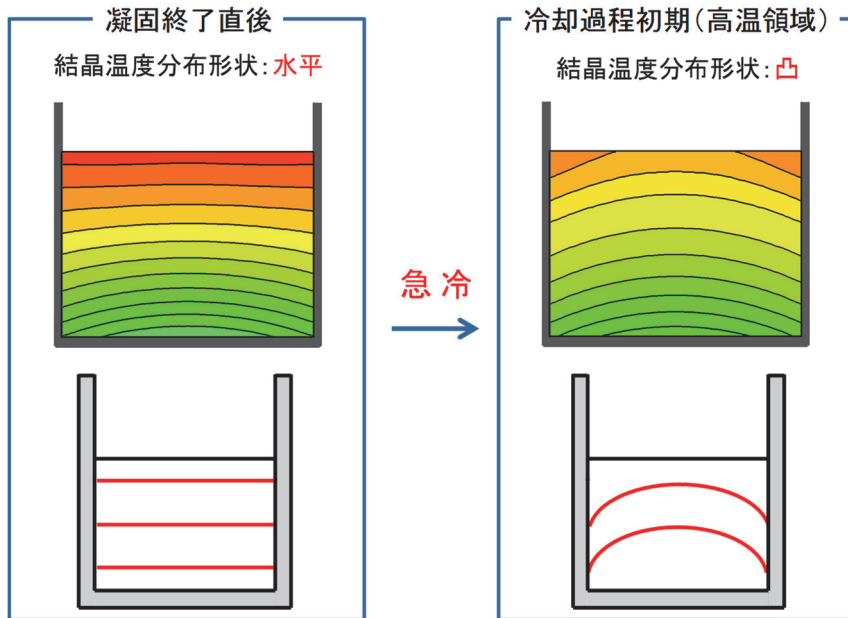


図 9 冷却速度：急冷、凝固終了直後の結晶温度分布形状：水平の場合における冷却過程初期（高温領域）の結晶温度分布図

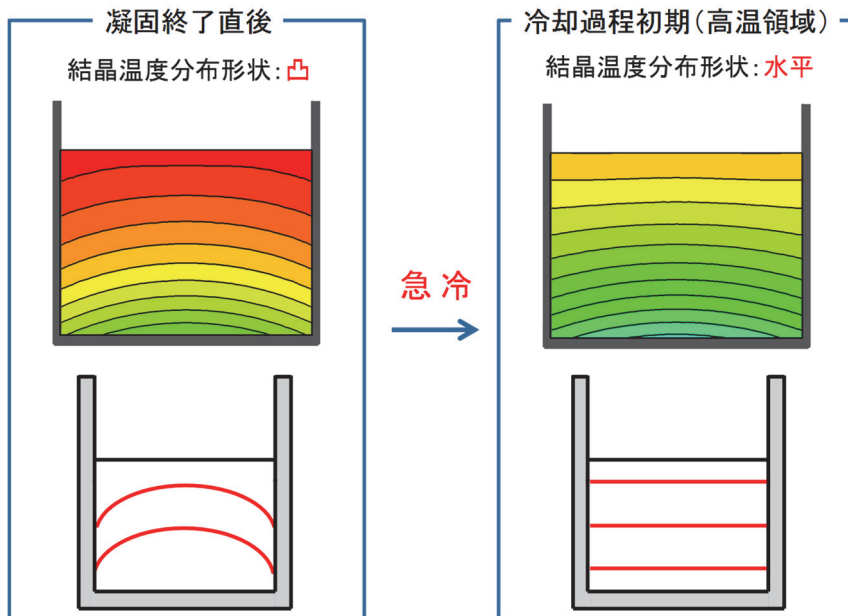


図 10 冷却速度：急冷、凝固終了直後の結晶温度分布形状：凸の場合における冷却過程初期（高温領域）の結晶温度分布図

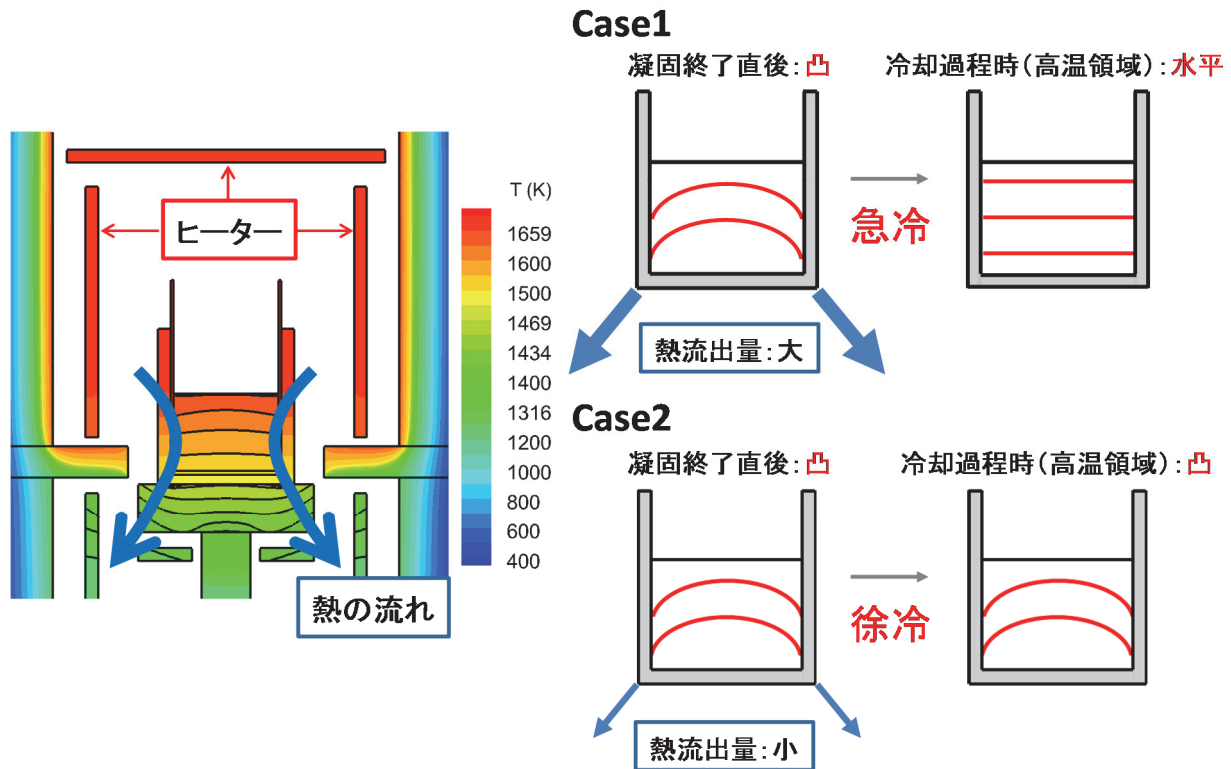


図 11 結晶成長炉内の熱の流れ（熱流出の方向）の模式図

冷却速度に急冷を用いた場合、結晶内温度分布の変化は大きくなる。このため、図 9 のように凝固終了直後の結晶温度分布形状が水平の場合、冷却過程初期（高温領域）における結晶温度分布形状は凸に変化する。また、図 10 のように凝固終了直後の結晶温度分布形状が凸の場合、炉内デザインにもよるが、冷却過程初期（高温領域）における結晶温度分布形状は水平に変化する。今回の数値計算の場合、Case1 は図 10 の場合に、Case2 は図 8 の場合に相当すると考えられる。

図 11 に結晶成長炉内の熱の流れ（熱流出の方向）の模式図を示す。結晶や周囲の部材の温度分布図より、熱は図中の矢印のような方向に流出していることがわかる。よって Case1 の場合、熱が矢印の方向に短時間で流出し、冷却過程初期の高温領域において、結晶温度分布形状が凸から水平に変化することによって、転位の増殖が低減されたと考えられる。これに対して Case2 の場合、結晶凝固終了直後の凸の結晶温度分布形状を維持したまま、冷却過程初期の高温領域において冷却が進行するため、転位の増殖が促進されたと考えられる。このように、転位密度は凝固終了直後の温度分布形状（半径方向温度差）と熱流出量・熱流出の方向に依存しており、これには炉内デザインや冷却方法が寄与していると考えられる。

#### 4. 結論

結晶の半径方向温度差と転位密度との関係に対して数値計算を用いて解析し、冷却過程初期の高温領域における転位密度の増加を抑制可能な結晶の冷却方法について検討した。その結果、転位密度を低減するためには、以下の点に留意して結晶を冷却すべきだと考える。

- ・凝固終了直後の温度分布形状が水平の場合、冷却過程初期の高温領域では徐冷を用いて結晶内温度分布の変化を小さくし、半径方向温度差が小さい状態を維持しながら結晶を冷却。
- ・凝固終了直後の温度分布形状が凹もしくは凸形状の場合、炉内デザインにもよるが、冷却過程初期の高温領域では急冷を用いて結晶内温度分布形状が早く水平になるように冷却。

これは炉内デザインや冷却方法に依存しているため、結晶成長炉の設計と結晶の冷却プロファイルが転位密度の低減にとって重要だと考えられる。



**参考文献**

- [1] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Physica.*, B 376-377 (2006) 236.
- [2] M. M'Hamdi, E. A. Meese, E. J. Ovrelid, and H. Laux, *Proceedings 20th EUPVSEC* (2005) 1236.
- [3] M. Inoue, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, B. Gao, Y. Kangawa, K. Kakimoto, *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013) 706923.
- [4] H. Alexander, P. Haasen, *Solid State Physics*, 22 (1968) 27.
- [5] M. Suezawa, K. Sumino, I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.*, 51 (1979) 217.
- [6] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, K. Kakimoto, *Cryst. Growth Des.*, 13 (2013) 2661.
- [7] B. Gao and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 384 (2013) 13.
- [8] B. Gao and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 396 (2014) 7.
- [9] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 282 (2005) 49.
- [10] K. Kakimoto, L. J. Liu, and S. Nakano, *Mater. Sci. Eng.*, B134 (2006) 269.
- [11] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 292 (2006) 515.
- [12] N. Miyazaki, Y. Kuroda, M. Sakaguchi, *J. Cryst. Growth*, 218 (2000) 221.
- [13] E. Orowan, *Philos. T. Roy. Soc.*, A 52 (1940) 8.
- [14] J. Cochard, I. Yonenaga, S. Gouttebroze, M. M'Hamdi, Z. L. Zhang, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033512.

**謝辞**

日頃から終始御指導いただいている九州大学応用力学研究所 柿本 浩一教授、西澤 伸一教授、寒川 義裕教授、武漢大学 高 冰教授、西安交通大学 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。