

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04293

研究課題名(和文) Development of a method to form hollow silicon spheres, with application to photovoltaic cells: experiment and computation.

研究課題名(英文) Development of a method to form hollow silicon spheres, with application to photovoltaic cells: experiment and computation.

研究代表者

WELLS John・C (WELLS, John C.)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：60301644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ミリサイズの中空シリコン球を世界に先駆けて、中空同軸ジェット法により作製した。このような中空構造の実現により、球状シリコン太陽電池に現在使用されている中実球と比べて高い光電変換効率が期待される。

中空シリコン球は、黒鉛るつぼ内で約1823Kで溶解された原料のシリコンを同軸ノズルの環状部から噴出して形成した。作製された中空シリコン球は直径が1～2 mmであり、約6.90msの周期で形成された。中空球内部の表面はいくぶん非球形で角のような構造が観察され、凝固終了時のシリコンの膨張に起因すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Hollow silicon millispheres have been fabricated using a hollow coaxial jet for the first time. It is hoped that such hollow structures could permit higher photovoltaic energy efficiency than the solid spheres that are currently used for spherical silicon solar cells.

研究成果の概要(英文)：Hollow silicon millispheres have been fabricated using a hollow coaxial jet for the first time.

Silicon was melted in a graphite crucible at 1823 K, then ejected from the annulus of a coaxial nozzle as argon gas was injected from an inner nozzle whose inner and outer diameters are 0.4 mm and 1 mm respectively. Sphere diameters were 1 - 2 mm with spherical outer surfaces, and the frequency of formation was approximately 145 Hz.

The wall thicknesses varied gradually between antipodes. The interior surfaces were somewhat non-spherical, with horn-like structures where the wall was thicker, most likely owing to silicon expansion as solidification finishes. This is the first report of such a "horn expansion structure" observed on a concave substrate.

研究分野：Fluid Mechanics

キーワード：Silicon Hollow spheres Hollow jet method Solidification

1. 研究開始当初の背景

これまで、トランジスタなど半導体デバイスの進歩は社会に大きな変革をもたらしてきたが、その主たる形状は平面を基調としていた。そこで、本研究では中空球の半導体を形成することで、従来の半導体デバイスを補完するイノベーションが可能になると考えた。具体的なターゲットは、フレキシブル基板に配置可能な球状シリコンである。この球状シリコンを中空球で形成することで、使用するシリコン量の削減が可能のため、軽量かつ材料コストの抑えられた半導体デバイスが作製可能となる。このデバイスを例えば太陽電池に応用すると、広範囲の入射角の光の効率的な収集が可能となる。また、材料のシリコン層の厚みも薄くなり、光で励起された電子正孔対の再結合が抑制され、光電変換効率の向上が期待される。

これまで、中空の球状シリコン太陽電池のアイデアは米国特許出願 US2008/0289688 A1 で報告されているが、その製造に関する実験的証拠は未報告であった。具体的な実施に向けた成果例としては、当研究グループで2019年に、K.D. BHAGAT 氏が中空ジェット的不安定性を応用してゲルマニウムの中空球を製造することに成功した報告が挙げられる。この報告では、中空球を形成する材料の熔融温度を、以前の記録となったアルミニウムの場合と比べて約 300°C 上昇させ、938°C へ引き上げたことで実現した(図 1)。

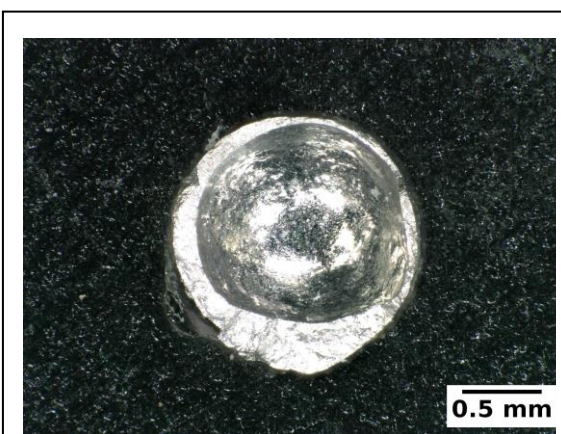


図 1. Hollow germanium alloy sphere

2. 研究の目的

本研究では、軽量でフレキシブルな半導体デバイスに繋がる、外径約 1mm の中空のシリコン球の形成を目的とした。

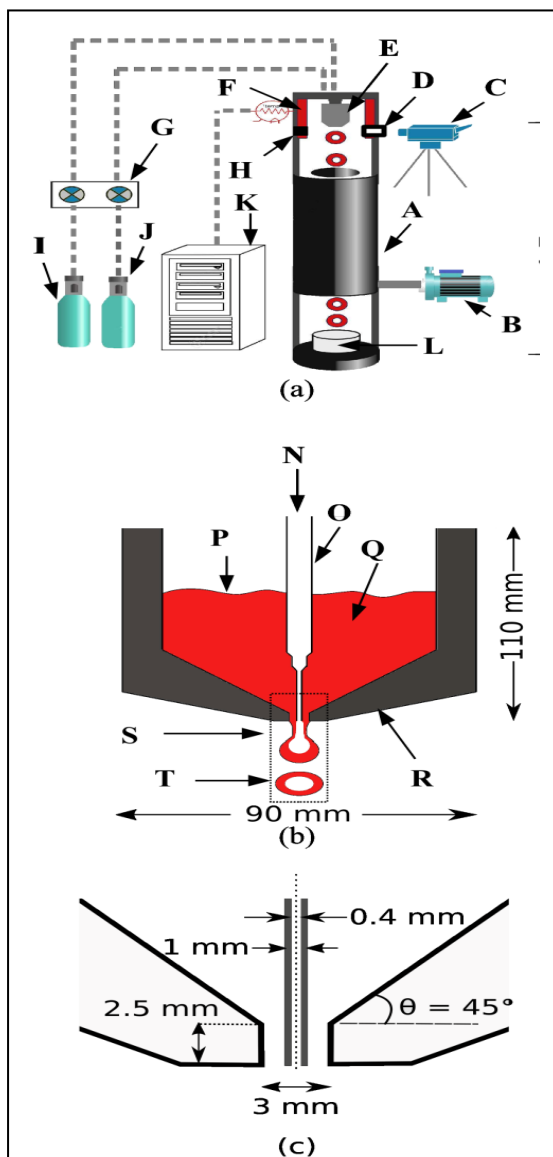


図 2 Schematics of (a) dropping apparatus: A - dropping tower, B - vacuum pump, C - high-speed camera, D - view hole, E - coaxial nozzle, F - heater coil, G - gas flow rate controller, H - black background, I - argon gas cylinder, J - nitrogen gas cylinder, K - heater controller and L - collection bucket. (b) Coaxial nozzle annotated by: N - argon gas, O - alumina ceramic inner nozzle, P - pressurized nitrogen gas, Q - molten silicon, R - graphite crucible, S - field of view of Fig.2(c) and T - hollow silicon sphere. (c) Dimensions of region S in Fig.1(b).

3. 研究の方法

図 2(a)に示す外径が約 1mm の中空シリコン球の作製装置は、滴下塔、同軸ノズル、加熱コイル、ガス流量コントローラー、真空ポンプより構成した。図 2(b)に示した同軸ノズルは、押し出される熔融シリコンを貯蔵する、黒鉛製の外側のるつぼおよび、アルミナセラミック製の内側ノズルで構成される。るつぼ内に同心円状に設置された内側ノズル(図 2 (c))からアルゴンガスを噴射し、周囲の環状ノズルから熔融シリコンを押し出すことで、中空シリコン球を作製した。中空シリコン球が形成される様子は高速カメラで 18,000fps にて記録し、解析した。

得られた中空シリコン球は破断後、その組成と表面形態を電子顕微鏡で、内径および外径を光学顕微鏡で観察した。

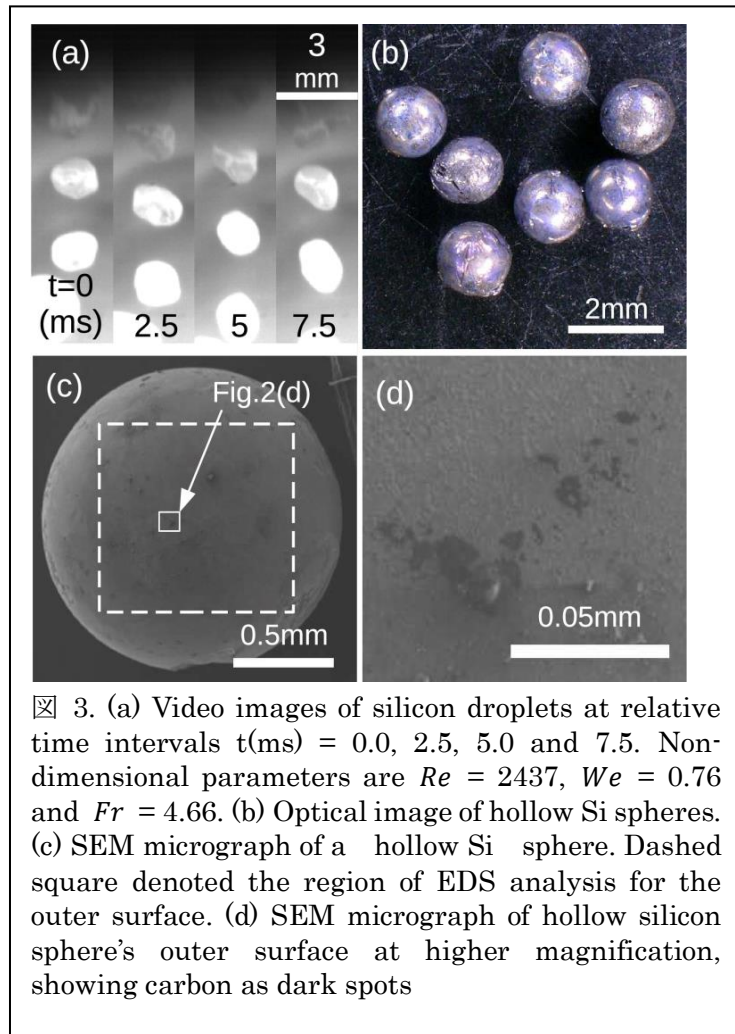


図 3. (a) Video images of silicon droplets at relative time intervals $t(\text{ms}) = 0.0, 2.5, 5.0$ and 7.5 . Non-dimensional parameters are $Re = 2437$, $We = 0.76$ and $Fr = 4.66$. (b) Optical image of hollow Si spheres. (c) SEM micrograph of a hollow Si sphere. Dashed square denoted the region of EDS analysis for the outer surface. (d) SEM micrograph of hollow silicon sphere's outer surface at higher magnification, showing carbon as dark spots

4. 研究成果

中空シリコン球が形成される様子を図 3(a) に示す。液滴はノズル出口付近で離脱し、吐出後、中空の液滴は楕円形になり、その外表面では振動が確認された。液滴は落下に伴い ($t > 5$ ms) 表面の振動が減少し、球形に近づいた。球は約 6.90ms の周期で形成された。

形成された中空シリコン球から軽い質量のものを選択、評価すると、外径 1.2 ~ 2 mm の範囲であった($N=23$)。また、それらの合計重量より、球の平均内半径はおおよそ 0.382 ± 0.029 mm と推測され、平均壁厚はおおよそ 0.428 ± 0.023 mm であった。また、個々のシリコン球の推定壁厚の範囲は 0.2 ~ 0.5 mm であった。

図 3 (b)、(c) はそれぞれ、シリコン球外面の光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡にて得られた外観像である。図 3(c) では、外面がほぼ均一な球形であり、突起やクレーターが見られないことが確認される。図 3(c)に破線で示した外表面に対してエネルギー分散分光法で組成分析し、不純物である炭素が 15.8 at%、酸素 49.5 at% 含まれた。炭素はおそらく黒鉛るつぼに、酸素は空気漏れによって落下塔内へ混入したものが起因と考えられる。中空シリコン球の外表面の元素マッピングの結果により、球の外表面全体に酸素が均一に分布しており、その含有量がシリコンより多いことから、二酸化シリコン層の形成が示唆された。一方、炭素は外表面に不均一に分布し、特定の限った場所に集中した。

図 4 に中空シリコン球の破断面像を示す。中空球の壁厚は空間的に変化していることが確認された。以前にこの方法で形成された中空球も、壁の厚さが不均一であり、おそらく落下中の中空 Si 液滴の中の気体に働く浮力の結果だと考えられる。

また、球の内面において、図 4 のように「突起」状の構造がしばしば観察された。図 4 の U-V 線などの、突起の頂点を通過する 6 つの断面に基づいて平均断面を計算した結果、角の体積はおよそ 0.12 mm^3 であり、球の平均シリコン量の約 1/16 と推測され、概ねシリコン凝結に伴う膨張率で説明できる。

図 5 に、落下する中空シリコン球の凝固に関する仮説を示す。

図の左上に示すステージ I は、形状の振動を無視して、中空のシリコンジェットから分離したばかりの中空液滴を表す。分離直後、中空液滴の落下速度は低く、周りの気体による抗力が無視できる。この段階では、加速中の液滴は無重力環境を受け、図 3(a)に示すように外表面の振動が発生する。

抗力が液滴の重量と同程度になると、重力によって溶融 Si が液滴の底に移動し始め、

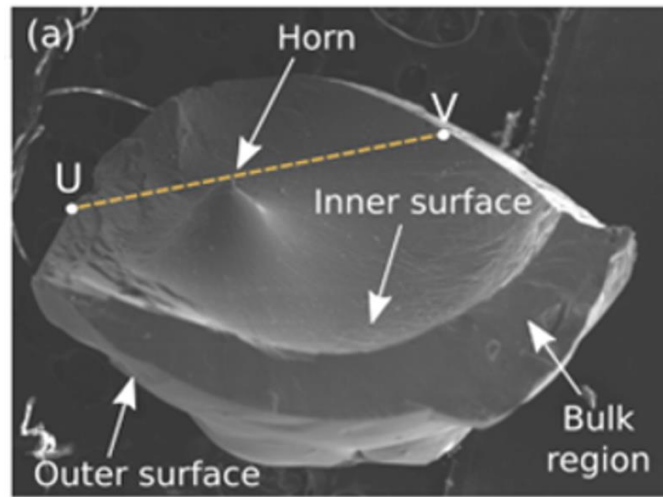


図 4. SEM micrograph of fractured hollow silicon sphere revealing the horn structure.

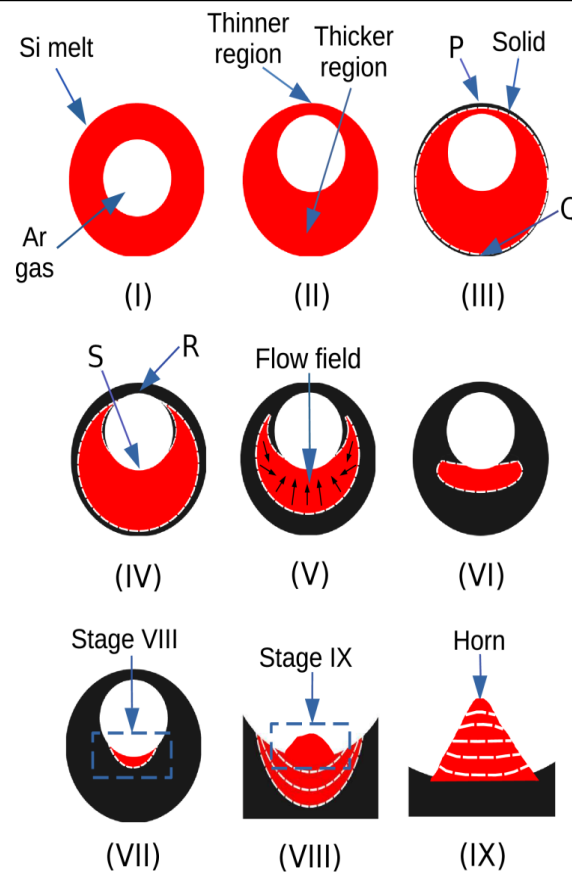


図 5. Hypothesized mechanism for solidification of hollow silicon spheres. In Stages I - IX, the red and white circles represent molten silicon and confined argon gas, respectively, whilst the black areas are solidified parts of hollow silicon sphere. For clarity, the inner gas-filled region has been drawn smaller than in reality, and its vertical rise in Stage II has been exaggerated. The solidification fronts are shown by white dashed lines in Stages III - IX, and the concentrating flow of molten silicon is indicated by arrows in Stage V. Sketches of Stages VIII and IX are enlarged views of the solidifying sections of the preceding stages. Here P and R represent the outer and inner surfaces of the thinner wall region, whereas Q and S represent the outer and inner surfaces of the thicker wall region.

ステージ II に示すように、落下する中空 Si 液滴の壁の厚さが不均一になった可能性がある。

ステージ III では、周囲温度が低下するため、液滴は冷却される。上部の薄い領域は冷めやすいため、凝固は薄い壁の外表面 (図 5 の点「P」) から始まる。外面の冷却によって引き起こされる凝固フロント (白い破線) は、その後、より厚い壁に向かって広がる。つまり、ステージ III の Q に向かって外面に沿って下向きに進む。

熔融シリコン中の炭素の溶解度は温度とともに上昇するため、炭素原子は凝固が開始する液体側に向かって押し出される。その現象と組成分析結果を考慮し、凝固している点は次にステージ IV に示す S 点に向かって内面 R に沿って進行すると考えられる。これら 2 つの収束する凝固中の箇所ではシリコンが 9.6% 膨張し、また熔融している Si を内側と下に押し込む。その流れ方向は、ステージ V に矢印で示されている。

ステージ V では、シリコンの大部分が凝固済みで、残りの熔融 Si が凝固中の箇所によって集中され、点 S へ流れていく。

ステージ VI~VII では、Si の凝固化が進み、2 つの凝固中の箇所が 1 つに合併する。最後にステージ VIII~IX では最後の Si が凝固し、その際の膨張に伴い、角構造が形成される。

凝固したシリコンサンプルの分析により、材料が多結晶であることが明らかになった。

まとめ

本研究では、外径約 1mm の中空シリコン球を世界に先駆けて、中空同軸ジェット法により作製した。作製した中空球の外面は球状であった。一方、内部の表面は非球形の箇所も観察され、凝固時のシリコンの膨張に起因すると考えられる、壁が厚くなっている角のような構造が観察された。これらの形成方法および解析結果について、論題

「Fabrication of hollow silicon millispheres through a coaxial nozzle, with observation of a novel horn structure」として学術誌上で報告した。

今回の成果として得られた中空構造のシリコン球の実現により今後、球状の半導体デバイスへの発展、球状シリコン太陽電池における光電変換効率の改善への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 Bhagat Kunal D., Vu Truong V., Wells John C., Yamaue Hajime, Kawano Yu, Takakura Hideyuki	4. 巻 35
2. 論文標題 Fabrication of hollow silicon millispheres through a coaxial nozzle, with observation of a novel horn structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 106231 ~ 106231
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtcomm.2023.106231	査読の有無 無
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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kunal D. Bhagat, Truong V. Vu, John C. Wells, Hideyuki Takakura, Yu Kawano and Fumio Ogawa
2. 発表標題 Fabrication of hollow germanium spheres by dropping method: Oral
3. 学会等名 11th ISAJ Annual Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kunal D. Bhagat, Truong V. Vu, John C. Wells, Hideyuki Takakura, Yu Kawano and Fumio Ogawa
2. 発表標題 Fabrication of hollow semiconductor spheres by dropping method
3. 学会等名 Japanese Society for Multiphase Flow Symposium
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	河野 悠 (Kawano Yu) (40822838)	立命館大学・理工学部・助教 (34315)	

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