



HAL
open science

Etudes des phénomènes d'échange dans la purification du silicium par plasma et induction

Cyrille Ndzogha

► **To cite this version:**

Cyrille Ndzogha. Etudes des phénomènes d'échange dans la purification du silicium par plasma et induction. Génie des procédés. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2005. Français. NNT: . tel-01340596

HAL Id: tel-01340596

<https://hal.science/tel-01340596>

Submitted on 1 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : Genie des procédés

préparée au laboratoire EPM-CNRS

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale "Matériaux et genie des procédés"**

présentée et soutenue publiquement

par

Cyrille NDZOGHA

le 23 Mars 2005

Etudes des phénomènes d'échange
dans la purification du silicium par
plasma et induction

Directeur de thèse : Christian TRASSY

JURY

M. Naceur BELGACEM
M. Michel VARDELLE
M. Isabelle PERICHAUD
M. Christian TRASSY
M. Roland EINHAUS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur

A mes parents à qui je dois tout,

A ma compagne Aurore, « créatrice de bonheur » .

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire EPM CNRS. Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur **Christian Trassy**, de m'avoir donné l'occasion de poursuivre ma thèse à EPM et surtout d'avoir accepté d'encadrer ce travail. J'espère pouvoir perpétuer sa rigueur scientifique, sa patience, sa persévérance et surtout son immense humanité.

Je remercie Monsieur **Yves Delannoy** de m'avoir permis de travailler sur l'un des projets présent dans ce mémoire. Cela a été pour moi une aventure extrêmement enrichissante à tous points de vue.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je rends hommage au reste de l'équipe plasma : **D. Pelletier**, **A. Yvon** et surtout à « Jack », **E. Fourmond** « grand critique devant l'éternel », mais également personne extrêmement attachante. C'est l'une de mes plus belles rencontres au cours de ce travail de thèse.

Mes remerciements vont également aux autres membres du laboratoire : le personnel technique (**C. Garnier**, **D. Bon**, **G. Vian**, **J.P. Paulin**), les administratifs (**A. Tupin**, **P. Esteoule**) ainsi que l'ensemble des chercheurs, des doctorants et des post doctorants. Je rends hommage à cet environnement exceptionnel qu'est EPM.

Enfin, je remercie l'ensemble des sympathisants de la communauté de Mulundu. Ils se reconnaîtront.

Table des matières

1	Introduction	9
2	Le matériau de silicium	13
2.1	Généralités	13
2.2	Élaboration du matériau	13
2.2.1	Le silicium métallurgique (MG-Si)	13
2.2.2	Le silicium de qualité électronique (EG-Si)	15
2.2.3	Élaboration des lingots de silicium	16
2.2.4	Les filières technologiques	18
2.3	Influence des impuretés	21
2.3.1	Nature et impact des impuretés dans le silicium	21
2.4	Les sources de silicium pour l'industrie photovoltaïque : Étude bibliographique	23
2.4.1	Purification du silicium métallurgique	23
2.4.2	Purification de silicium métallurgique par faisceau d'électrons	26
2.4.3	Les autres sources de silicium solaire	27
2.4.4	Études théoriques	28
2.5	La cellule photovoltaïque	29
2.5.1	L'effet photovoltaïque	29
2.5.2	La conversion photon-électron	29
3	Les plasmas	35
3.1	Rappels sur les plasmas	35
3.1.1	Les Généralités	35
3.1.2	Les plasmas HF à pression atmosphérique	37
3.1.3	Principe de l'analyse par plasma, application au système d'analyse des gaz rejetés par le procédé	41
3.1.4	Le projet ARTIST	44
3.2	Le dispositif expérimental	45
3.2.1	Le creuset froid	47
3.2.2	Le distributeur de poudres	47
3.3	Protocole expérimental	47
3.3.1	Allumage du plasma et fusion de la charge	48
3.3.2	Rechargement	48
3.3.3	Traitement de la charge	48

4	Les matériaux de départ : caractéristiques physico-chimiques et traitement envisagé	51
4.1	Caractéristiques physico-chimiques des matériaux de départ	51
4.1.1	Le silicium métallurgique amélioré (UMG-Si)	51
4.1.2	Les rejets de la filière photovoltaïque	53
4.1.3	Les spécificités de chaque projet	55
4.1.4	Les spécificités du matériau ReSiCle	55
4.1.5	Conclusion	61
4.2	Modélisation thermodynamique des traitements chimiques par plasma . . .	61
4.2.1	Généralités sur les simulations à l'équilibre thermodynamique . . .	61
4.2.2	Le logiciel	62
4.2.3	Matériau UMG	62
4.2.4	Les calculs sur le matériau ReSiCle	65
4.2.5	Traitement en mélange argon-oxygène	68
4.2.6	Conclusion	71
4.3	Modélisation du brassage électromagnétique	72
4.3.1	Les modèles numériques utilisés	72
4.3.2	La validation des modèles	78
4.3.3	Résultats des modélisations	79
4.3.4	Conclusion	85
5	Traitement sous plasma des différents matériaux	87
5.1	Matériau UMG	87
5.1.1	Traitement du matériau UMG	88
5.1.2	Influence de la température sur le temps de purification	93
5.1.3	Évaluation de la qualité du matériau obtenu	94
5.1.4	Conclusion	98
5.2	Matériau RESiCLE	98
5.2.1	Matériau initial très chargé en PEG	98
5.2.2	Séchage et compactage des boues : Utilisation du matériau original	104
5.2.3	Utilisation d'un matériau ayant subi des lavages acides	106
5.2.4	La seconde version du matériau	107
5.3	Le traitement plasma	109
5.3.1	Travail de fusion du matériau	109
5.4	Les autres procédés envisagés	113
5.4.1	Traitement métallurgique	113
5.4.2	Dilution dans du silicium	116
5.4.3	Traitement du SiC dans les conditions de purification	118
6	Conclusion générale	123
A	Projet PHOTOSIL : Modélisation du brassage électromagnétique à l'intérieur d'un four de purification de silicium	127
A.1	Objectifs	127
A.2	Description de la géométrie du modèle	127

B Spectrométrie d'émission atomique par plasma inductif haute fréquence (ICP-AES)	131
B.1 De l'échantillon aux espèces détectables	131
B.1.1 Des espèces détectables au signal électrique	133
B.2 Détection et décodage du signal électrique	133
B.2.1 Étalonnage	133

Chapitre 1

Introduction

Faut-il établir une corrélation entre le réchauffement climatique observé ces 50 dernières années et l'activité humaine ? La communauté scientifique reste très partagée. Toutefois, le développement industriel a entraîné une forte consommation des énergies fossiles et par conséquent des rejets importants de CO₂. Il est maintenant établi que ce gaz joue un rôle important dans le phénomène d'effet de serre. Cette dégradation pourrait avoir d'énormes conséquences sur l'environnement. L'IPCC¹ prédit dans son rapport de 2002 une hausse des températures comprise entre 1.4 et 5.8 °C tout au long de ce siècle. Plusieurs études² jugent qu'une réduction des rejets de CO₂ est indispensable. L'une des solutions envisagée actuellement est l'utilisation des énergies renouvelables.

Elles offrent une « alternative » aux sources d'énergies actuelles (fossiles en particulier) et peuvent permettre de satisfaire quelques besoins primaires (chauffage, électricité, transport).

Parmi toutes les sources d'énergies renouvelables, l'énergie solaire est de loin la plus importante. Sa source (le soleil) est inépuisable. La terre reçoit chaque jour une quantité d'énergie équivalente à 10.000 fois la demande journalière mondiale [39]. Grâce à l'effet photovoltaïque cette énergie peut être transformée en énergie électrique [40]. L'essor de l'industrie photovoltaïque a réellement commencé dans les années 90. Entre 1990 et 2000 le secteur a connu une croissance de 20% et depuis 1997 elle se situe autour de 30% par an. Cette tendance est favorisée par les politiques énergétiques actuelles qui visent à rendre cette source d'énergie plus accessible et qui impliquent les différents acteurs de cette industrie (laboratoires de recherches, industriels, collectivités . . .). Les analystes tablent sur une croissance beaucoup plus importante au cours de la prochaine décennie. Cette croissance exponentielle pose le problème de disponibilité du matériau utilisé pour la fabrication des cellules.

Actuellement, le silicium cristallin comme matériau de base occupe plus de 88% [29] du marché et cette domination ne risque pas de s'arrêter. Par ailleurs, l'industrie photovoltaïque ne possède pas de source d'approvisionnement propre ; le matériau utilisé provient essentiellement de l'industrie micro électronique. Il s'agit soit des rejets issus des procédés d'élaboration, soit des surcapacités de production dans les périodes de morosité économique. Pour soutenir son essor, l'industrie photovoltaïque doit non seulement améliorer ses technologies de fabrication des cellules, mais également mettre en place ses propres

¹Intergovernmental Panel on Climate Change

²Rapport de MEADOWS au club de Rome en 1972 et protocole de Kyoto en 1997

sources d'approvisionnement en matériau de base.

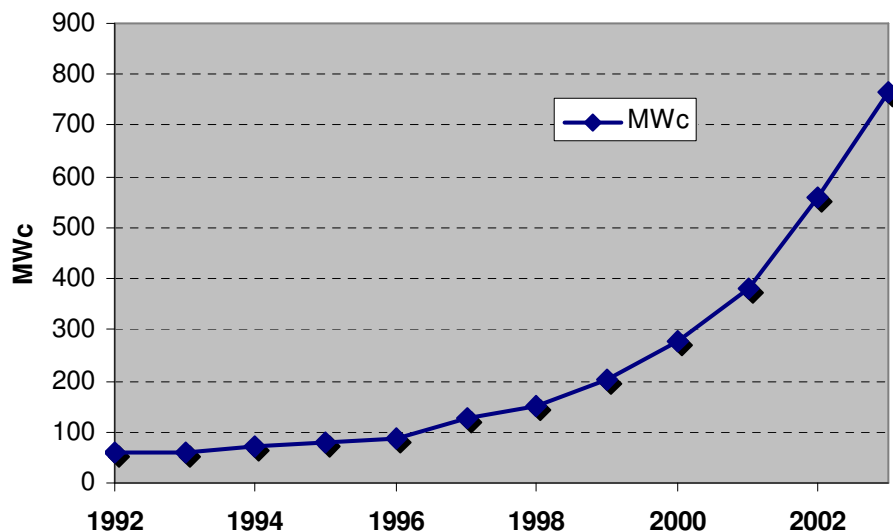


Fig. 1.1: Evolution de la production mondiale des cellules photovoltaïques en MWc [3].

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette dernière perspective. En effet, dans le cadre du programme européen Joule III sur le développement des énergies autres que nucléaire, le laboratoire EPM a participé à partir de 1999 à l'étude d'un procédé visant à produire du silicium de qualité photovoltaïque (SoG-Si) à partir de la purification du silicium métallurgique (MG-Si) d'une part et du retraitement du silicium soit de faible pureté, soit fortement dopé, inutilisable dans l'industrie photovoltaïque.

Le procédé de purification est basé sur l'utilisation combinée d'un traitement thermique par plasma et d'un traitement chimique grâce à l'ajout de gaz réactifs qui permettent de volatiliser les polluants. Ce projet, nommé ARTIST³, a permis de mettre en place le procédé de purification et d'acquérir une expertise dans ce domaine.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans le droit fil de celui réalisé lors du projet ARTIST. Il concerne la purification du silicium métallurgique amélioré (UMG-Si) et le recyclage des rejets issus du sciage des plaquettes (Projet RESiCLE⁴).

Le premier chapitre présente le matériau de silicium, les différents procédés d'élaboration ainsi que l'influence de la présence des impuretés dans le matériau final. Par ailleurs, il fait le point sur les filières technologiques utilisées dans la fabrication des cellules solaires et permet de mieux situer le rôle du silicium cristallin dans l'industrie photovoltaïque. L'étude bibliographique resume les efforts actuels pour trouver des filières d'approvisionnement propres à l'industrie photovoltaïque. Enfin, la dernière partie donne les bases nécessaires à la compréhension des mécanismes de conversion photon-électron à l'intérieur de la cellule solaire.

Le second chapitre donne les généralités sur les plasmas, il s'attarde particulièrement sur les plasmas thermiques et fait la synthèse des différents types de plasmas utilisés dans la purification du silicium. De plus il décrit le principe de l'analyse par plasma utilisé dans

³Advanced Refinement Techniques for the Securing of Silicon FeedStock

⁴Recycling of Silicon waste form PV Production Cycle

le système d'analyse des gaz rejetés par le procédé. Dans sa dernière partie, il résume les acquis du projet ARTIST.

Le troisième chapitre est consacré à la définition des différents projets de purification de silicium. Il détaille les objectifs escomptés, les partenaires et le rôle du laboratoire. Il présente en outre le dispositif et le protocole expérimental utilisé lors de la purification.

L'élimination des polluants se fait par volatilisation à travers des réactions chimiques spécifiques. Le chapitre IV traite de la modélisation thermodynamique, il étudie les conditions de purification et permet de choisir les gaz réactifs appropriés en fonction des impuretés à extraire. Il traite en outre de la modélisation numérique du système de purification. Il étudie l'influence des améliorations apportées au système de chauffage par induction sur le brassage électromagnétique des impuretés dans la masse liquide et les transferts thermiques entre le plasma et la charge.

Enfin le chapitre V expose le travail effectué sur les différents matériaux. Dans le cas du matériau UMG, ce travail va de la purification du silicium à l'évaluation du matériau final. Pour le matériau RESiCLE, plusieurs étapes ont été mises en place pour répondre à sa nature quelque peu particulière.

Chapitre 2

Le matériau de silicium

2.1 Généralités

Le silicium est après l'oxygène, l'élément le plus abondant sur la croûte terrestre (environ 27.7% contre 46.6% pour l'oxygène). Il forme des composés avec 64 sur les 96 éléments stables du tableau périodique, et forme probablement des siliciures avec 18 autres éléments. A part les siliciures métalliques qui sont employés en grande quantité en métallurgie, il forme des composés avec l'hydrogène, le carbone, les halogènes, l'azote, l'oxygène et le soufre. Sa conductivité électrique augmente avec la température, mais également lorsqu'on introduit des éléments électriquement actifs tels que B, Al, Ga, In, TI, P, As et Sb. Le silicium est imperméable aux rayons visibles et perméable aux rayons infra rouges. Le tableau ci-dessous nous donne quelques unes de ses propriétés.

$\rho(300K)$	$\rho(1687K)$	Gain en densité	$k(300K)$	T(fusion)	Gap(300K)
2.329 g.cm^{-3}	2.51 g.cm^{-3}	+9.1%	$1.5 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$	1687K	1.126eV

Tab. 2.1: Quelques propriétés du silicium.

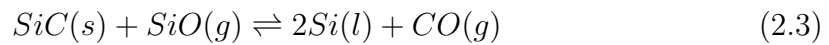
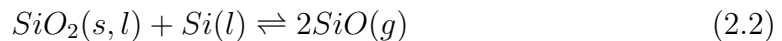
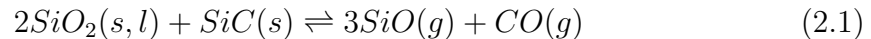
2.2 Élaboration du matériau

Le silicium est obtenu à partir de la réduction du quartz. On obtient alors du silicium métallurgique dont le taux d'impuretés est très élevé pour des applications dans le domaine photovoltaïque ou microélectronique.

2.2.1 Le silicium métallurgique (MG-Si)

La production de silicium métallurgique se fait par carbothermie à partir de silice et de carbone. L'opération s'effectue dans des fours à arcs (figure 2.1). L'intérieur du four peut être divisé en deux zones [3] :

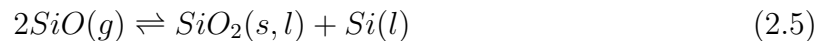
- Une partie chaude, en zone inférieure, où la température est voisine de 2000 °C. Dans cette partie, on distingue trois espèces principales : SiO_2 , SiC et C instable. Le carbone est graduellement transformé en SiC en réagissant avec $\text{SiO}(g)$ où Si. La réaction entre SiO_2 et SiC a lieu dans cette partie chaude du four. Les réactions suivantes résument ce qui se passe dans cette partie du four :



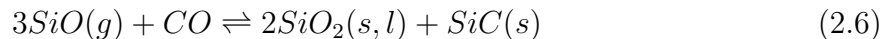
La production de SiO(g) est très endothermique. La fabrication de silicium est conditionnée par la quantité de SiO(g) qui se forme et par la façon dont il est canalisé à l'intérieur de la charge. Tous les gaz formés remontent vers la partie haute de la charge. Cette dernière doit donc être suffisamment poreuse. La fabrication de silicium se fait à partir de la réaction 1.3, par conséquent si l'on souhaite avoir des bons rendements de production, il faut que la plus grande partie de SiO(g) qui se forme réagisse avec le SiC(s). Le carbone libre présent réagit également avec le SiO(g) selon la réaction :



Cette réaction est lente et se produit à environ 1500°C. Lorsque le SiO(g) est en excès par rapport à la quantité de carbone libre, le gaz restant est instable à la traversée de la partie froide de la charge et se condense aussitôt en donnant du SiO₂ et du Si(l) :



Cette réaction est très exothermique et l'énergie produite est transmise au reste de la charge. Des études d'équilibres montrent également que les réactions suivantes se produisent :



En résumé :

- Le SiO₂ et le SiC(s) réagissent dans la partie chaude de la charge et la production de silicium n'a lieu que si la quantité de SiO(g) produite est suffisamment importante ,
- la charge doit être suffisamment poreuse pour que les gaz formés puissent circuler librement et réagir,
- Il se forme également beaucoup de CO qui est rejeté vers l'extérieur. La formation de CO s'accompagne de celle de SiO et donc par voie de conséquence d'une perte de silicium.

Le volume de CO formé est très important, plus de 5000 m³/t de Si ; par conséquent la charge des fours doit être très poreuse pour évacuer ce gaz. La perméabilité de la charge est améliorée par ajout de copeaux de bois. La cuve du four est animée d'un lent mouvement de rotation qui permet de bien mélanger la charge. Le silicium liquide est recueilli à la base du four tandis que les autres éléments du mélange sont envoyés vers la surface.

Le silicium obtenu (MG-Si) a une teneur de 98 à 99 % de Si et coûte entre 0.8 et 1.5 \$/kg. La production annuelle mondiale est d'environ 1 million de tonnes.

Ce silicium est principalement utilisé :

1. dans la fabrication d'alliages d'acier et de fer (Ferro silicium),
2. dans la fabrication d'alliages d'autres métaux tels que l'aluminium,
3. dans l'industrie chimique pour la fabrication des silicones principalement,
4. et enfin comme matériau de base dans l'industrie des semi-conducteurs.

Toutefois, pour cette dernière application, le degré de pureté n'est pas suffisant. Le silicium métallurgique subi alors plusieurs transformations.

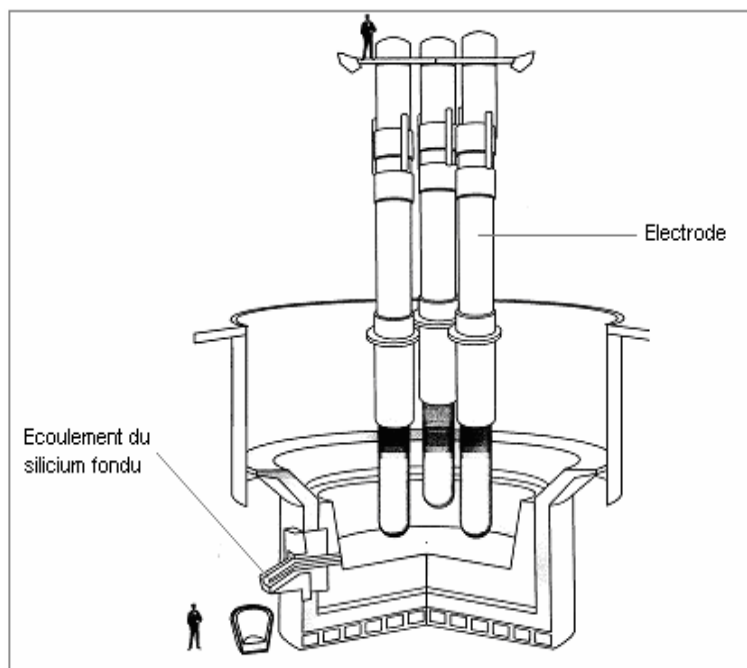


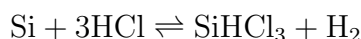
Fig. 2.1: Four de production de silicium métallurgique [6].

2.2.2 Le silicium de qualité électronique (EG-Si)

L'industrie micro électronique utilise du silicium extrêmement pur (Les taux d'impuretés sont de l'ordre de la ppb¹), fabriqué à partir de silicium métallurgique. Les procédés de transformation sont exclusivement gazeux. Il en existe principalement trois :

Le procédé Siemens

Dans ce procédé, le silicium métallurgique est d'abord transformé en trichlorosilane (SiHCl_3). La réaction a lieu en lit fluidisé vers 300°C , en présence de catalyseur :



Le rendement de la réaction est d'environ 90%. Le SiHCl_3 a une faible température d'ébullition : $31,8^\circ\text{C}$. De plus il est plus volatil que les chlorures formés par les principales impuretés (entre autres : Ti, Fe). Après purification, la teneur en impuretés actives électriquement est inférieure à 1 ppb atomique.

Le trichlorosilane est ensuite réduit par H_2 entre 1000 et 1200°C , sur la surface d'un filament de Si de pureté électronique. Ce dernier est chauffé par effet Joule et placé sous une cloche en silice. La vitesse de dépôt est inférieure à 1 mm/h , le rendement est faible. On obtient des lingots d'environ 15 cm de diamètre et 15 m de long de silicium polycristallin.

Le procédé Union Carbide utilise le même principe chimique que le procédé Siemens mais la mise en oeuvre est différente. La température de chauffage est par exemple d'environ 800°C .

¹partie par billion

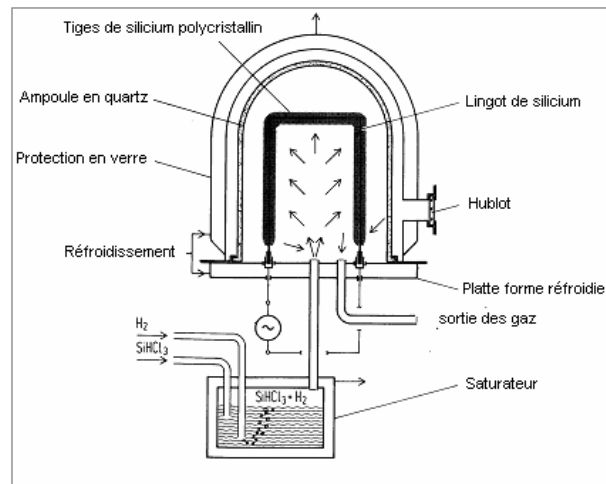


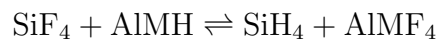
Fig. 2.2: Vue schématique d'un réacteur de Siemens [18].

Le procédé Ethyl Corporation

La différence avec les deux procédés précédents réside dans la nature du matériau de base. Le procédé Ethyl Corporation utilise non pas le silicium métallurgique mais plutôt du SiF_4 (sous produit de la fabrication d'engrais) comme matériau de départ. Le SiF_4 est dans un premier temps hydrogéné en monosilane par des hydrures métalliques



avec : $\text{M} = \text{Na}$ ou Li



Le silane obtenu est alors distillé puis décomposé par traitement thermique à 600°C . La production à l'aide de ce procédé est d'environ 3000 tonnes/an. Ce procédé consomme beaucoup moins d'énergie que le procédé Siemens car la décomposition se fait à basse température et ne nécessite donc pas de système de refroidissement. La production annuelle de silicium électronique est comprise entre 2000 et 2500 tonnes et le coût du matériau est compris entre 35 et 55 \$/kg [14].

Queque soit les domaines d'utilisation (micro électronique ou industrie photovoltaïque), les rendements de conversion obtenus dépendent de la structure cristalline du matériau. Le silicium monocristallin est celui qui offre les meilleurs résultats.

2.2.3 Élaboration des lingots de silicium

On distingue deux types de matériaux en fonction de la taille et de l'orientation des grains. Le silicium monocristallin et le silicium polycristallin.

Le silicium monocristallin

Deux technologies sont actuellement utilisées pour la production du silicium monocristallin :

Le procédé CZ : C'est un procédé de « tirage » mis au point par Czochralski et qui fait intervenir un germe de silicium monocristallin mis en contact avec du silicium en fusion (figure 2.3). Ce dernier est fondu dans un creuset en silice. Le germe est ensuite tiré vers le haut en tournant dans le sens opposé à celui de la rotation du creuset et entraîne avec lui de la matière qui refroidit et cristallise. Le contact entre le creuset et le silicium en fusion provoque parfois des contaminations et des bulles d'air peuvent être piégées au moment de la cristallisation. Ce procédé fournit 80% du silicium cristallin sur le marché.

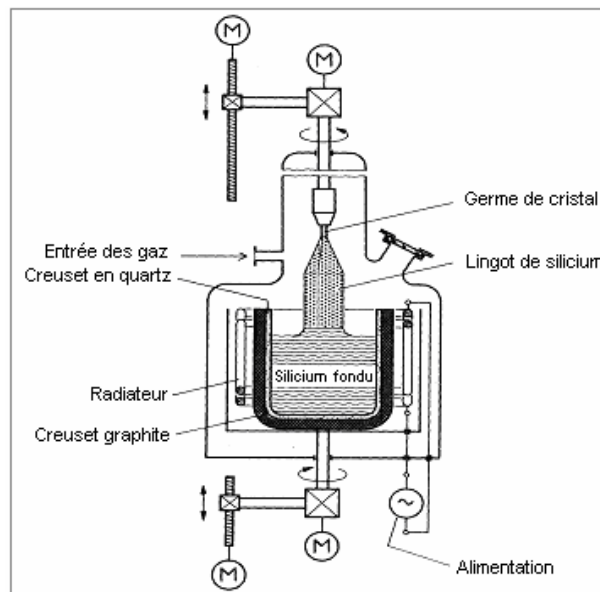


Fig. 2.3: Vue schématique d'un système de tirage par la méthode de Czochralski [18].

Le procédé FZ : La technique de croissance cristalline dite de la zone flottante (Fz) permet d'obtenir des cristaux de haute qualité qui, faiblement dopés, donnent des résistivités plus élevées et sont plutôt utilisés pour les composants électroniques discrets. L'avantage de cette technique, plus longue et plus chère à mettre en œuvre est d'éviter la contamination du silicium par le creuset. Le silicium est chauffé par induction, sous argon. La vitesse de déplacement de la zone fondue est de l'ordre de 1 mm/min. Le principe consiste à fondre, par chauffage radiatif, une zone joignant deux barreaux solides dont l'une a une structure monocristalline (figure 2.4). La zone fondue se maintient par capillarité. Le déplacement de la source de chaleur permet de forcer la solidification du fluide sur le monocristal. Le niveau d'impureté est de 0.1 ppb contre 1 ppb pour le procédé Cz. Cette technologie fournit environ 20% de la production de silicium monocristallin.

Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin s'obtient en refondant des chutes de silicium provenant de l'équarrissage. Les chutes sont placées dans un creuset puis portées à environ 1430°C. Après la fusion, le fond du creuset est refroidi et le lingot croit alors de façon directionnelle du bas vers le haut pour avoir une structure multi cristalline à gros grains (1 cm). Le rendement des cellules à base de ce matériau (environ 14%) est légèrement inférieur à celui des

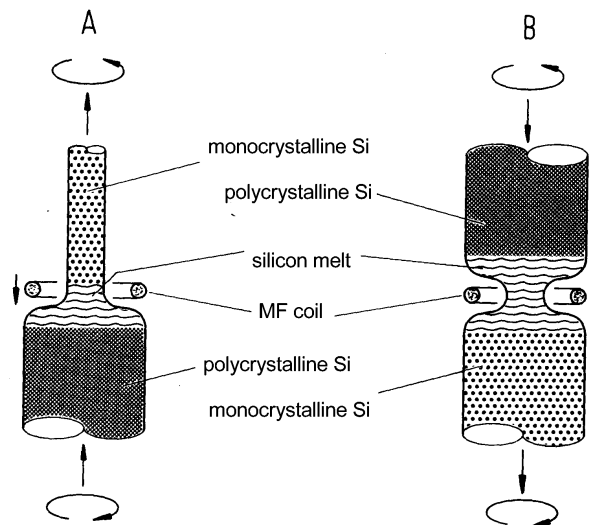


Fig. 2.4: Vue schématique d'un système de tirage de silicium par la méthode Fz [6].

cellules à base de silicium monocristallin. Plusieurs procédés sont utilisés parmi lesquels les procédés Silso, Crystallox ou encore Polix (figure 2.5). La durée des cycles d'élaboration limite énormément la productivité et l'extrapolation à des tailles plus grandes est difficilement réalisable, compte tenu de l'importance des conditions de refroidissement. Globalement ce matériau est moins cher, mais de moins bonne qualité que le matériau monocristallin.

2.2.4 Les filières technologiques

Il existe plusieurs filières technologiques permettant de fabriquer des cellules solaires. Ces filières dépendent non seulement du matériau utilisé mais également de la technologie cellule. La figure 2.7 donne l'évolution des rendements au cours du temps en fonction des technologies utilisées ainsi que les perspectives dans les années à venir. Quatre technologies sont principalement utilisées (figure 2.6) ou font l'objet de recherches :

- Le silicium cristallin,
- le silicium amorphe,
- les couches minces (AsGa, CdTe, CIS),
- les matériaux organiques

Le silicium cristallin massif(c-Si)

La première cellule solaire en silicium cristallin date de 1954, elle affichait un rendement de 6% [4], puis celui-ci est très vite monté à 10%. Actuellement, ce type de cellules occupe plus de 80% du marché et ne sont pas près d'être supplantées. Les performances des cellules dépendent de la taille et de la qualité cristallographique des grains. On distingue plusieurs types de matériaux de silicium :

- le silicium monocristallin (sc-Si),
- le silicium microcristallin (μ c-Si) dont la taille des grains est de l'ordre du μ m,

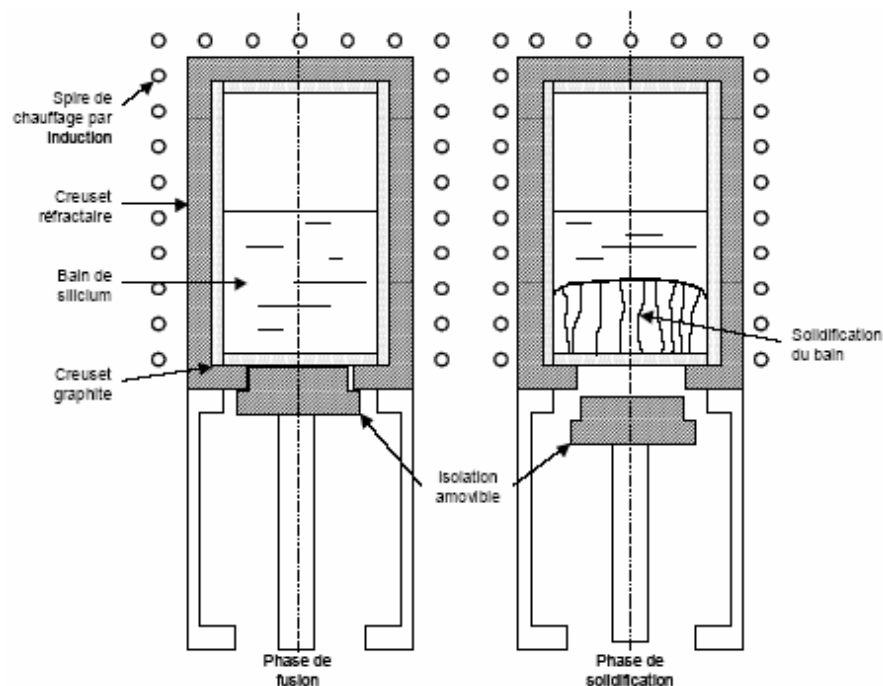


Fig. 2.5: Vue schématique d'un four de croissance par la méthode de cristallisation Polix [27].

- le silicium multicristallin (mc-Si) est obtenu par solidification directionnelle en creuset et sert à la fabrication de lingots, de plaquettes ou de cellules (taille de grain comprise entre 0,1 et 10 cm). Enfin,
- le silicium polycristallin (pc-Si). La différence entre le silicium polycristallin et multicristallin réside dans la dimension des grains.

Le silicium amorphe

C'est un matériau qui possède une organisation atomique particulière. Chaque atome forme avec chacun de ses 4 voisins une liaison covalente, mais cet ordre n'existe qu'à courte distance. Au delà de 4 à 5 distances inter atomiques les positions sont distribuées de façon aléatoires et une partie importante de liaisons covalentes sont coupées, ce qui donne naissance à des électrons appariés. Ce sont ces électrons qui conditionnent les propriétés du matériau. Pour améliorer les propriétés optiques et électroniques, on adjoint des atomes d'hydrogène qui modifient alors la nature des liaisons et par conséquent la structure cristalline. Ce matériau occupe 12.9% du marché des cellules et les modules solaires ont un rendement inférieur à 8% [4]. Toutefois, les sociétés United Solar et IMT Neuchâtel ont réussi à obtenir des rendements stabilisés respectivement de 13% et 10.7% avec des cellules de type a-Si/a-SiGe/a-SiGe, et a-Si/ μ c-Si [4].

Les cellules en couches minces

Elles sont obtenues par des techniques de dépôt sur des substrats, et non par découpage de lingots. L'épaisseur de silicium est de quelques dizaines de microns au lieu de

200 à 300 μm pour les plaquettes actuellement découpée dans les lingots. Cette réduction d'épaisseur augmente la tension de circuit ouvert et améliore le rendement de la cellule. Divers substrats sont utilisés comme support de la couche. Il s'agit généralement de silicium de moins bonne qualité, de verres, de céramique ou de graphite. C'est un choix très important pour la future cellule. Des cellule solaires en couches minces ont déjà affichées un rendement de 21% [36] dans des conditions idéales. Toutefois des études sont en cours notamment dans le choix des substrats. Leur production représente actuellement environ 0.3% de la production photovoltaïque totale.

Les autres matériaux

Plusieurs autres voies sont explorées actuellement. Elles vont des cellules de Graetzel à l'utilisation des matériaux organiques. Les cellules de Graetzel comportent des pigments chargés d'absorber l'énergie solaire en générant des charges (positives et négatives) et un matériau qui sert à les transporter jusqu'à des électrodes. Les rendements sont de l'ordre de 10% et les coûts de production sont estimés à 0.6€/W [26], mais la stabilité du matériau constitue un verrou. D'autres cellules sont faites à partir de matériaux organiques, elles fonctionnent selon le même principe que les cellules de Graetzel mais le pigment utilisé est un dérivé du PPV et le matériau transporteur de charges est le plus souvent un fullerène modifié. Deux approches sont étudiées, l'une basée sur des petites molécules et l'autre sur les polymères. Cette dernière pourrait notamment permettre d'envisager une production de cellules de grandes surfaces, en rouleau, par des méthodes de type jet d'encre ou sérigraphie.

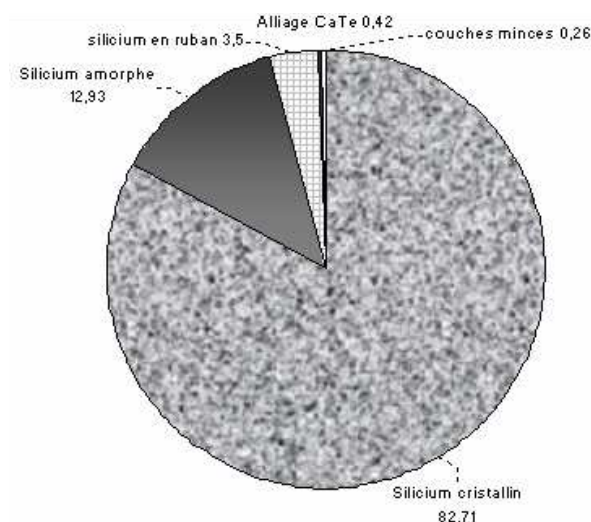


Fig. 2.6: Part de marché en pourcentage des différents matériaux utilisé pour la fabrication des cellules solaires. [14]

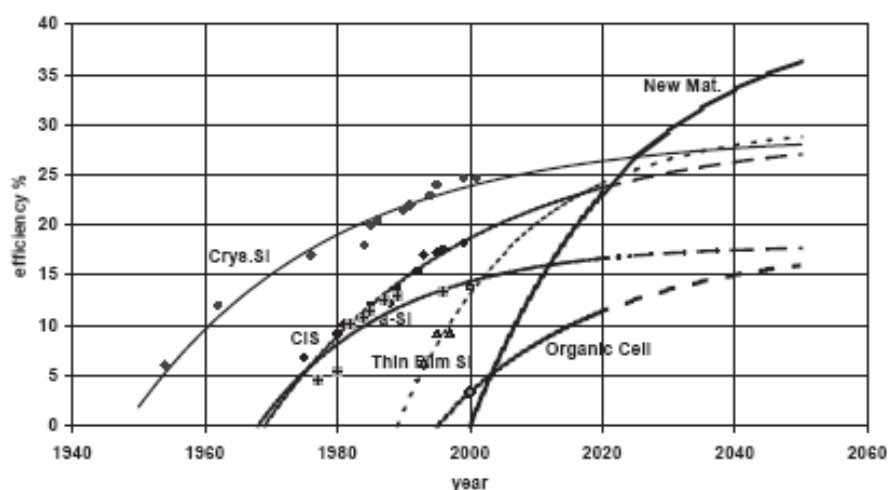


Fig. 2.7: Rendements passés, actuels et perspectives des différentes technologies des cellules solaires sur un siècle vue par les grands laboratoires. La courbe concernant les nouveaux matériaux est purement hypothétique [15].

2.3 Influence des impuretés

2.3.1 Nature et impact des impuretés dans le silicium

Les impuretés contenues dans le silicium proviennent d'une part des minerais de base (quartz, coke...) ayant servi à sa fabrication et d'autres parts des différents procédés utilisés. Ils influencent énormément les propriétés de la cellule solaire et peuvent par exemple créer des défauts, des inclusions, des précipités et modifier la structure cristalline lors de la cristallisation [33, 36, 38, 23]. Dans la cellule solaire par exemple, certaines impuretés électriquement actives peuvent réduire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en augmentant les recombinaisons ou en provoquant des pertes de mobilité des porteurs. De la même façon elles peuvent dégrader les contacts métalliques, altérer la résistance shunt ou même entraîner des défauts dans les mécanismes de la jonction.

Les impuretés métalliques

Parmi toutes les impuretés métalliques présentes dans le silicium, le fer est la plus fréquente et la plus nuisible. Certaines propriétés telles que la diffusivité, la solubilité ou l'interaction avec des accepteurs d'électrons jouent un rôle très important dans la durée de vie des porteurs de charge au sein de la cellule [22]. Par ailleurs le fer réagit avec le silicium et avec l'oxygène dissout dans le silicium pour donner soit des oxydes de fer soit des siliciures de fer. Ces précipités sont électriquement actifs et difficiles à extraire pendant la phase de *gettering* (procédé d'élimination des impuretés métalliques (fer et cuivre, notamment) par la diffusion d'un contaminant). Les autres impuretés métalliques ne sont pas en reste et leur présence dans la cellule solaire à des taux supérieurs à certains seuils dégrade son rendement (figure 2.8). Toutefois de manière générale, les impuretés métalliques s'éliminent facilement soit par ségrégation, soit par des lavages acides.

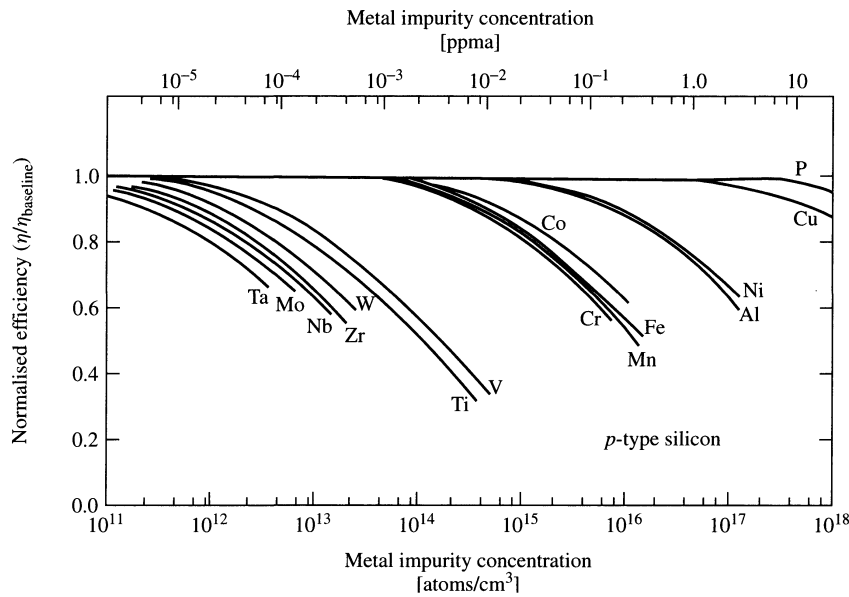


Fig. 2.8: Influence de la présence des différentes impuretés métalliques sur le rendement de la cellule solaire en silicium.

Les impuretés non métalliques

Ce sont principalement le carbone et l'oxygène. Ce sont des diffuseurs très lents par rapport aux dopants et aux métaux.

Le carbone : Le carbone est l'impureté la plus commune ; comme le silicium, il possède quatre électrons de valence. Il est en outre plus petit que l'atome de silicium et peut donc être impliqué dans la formation de certains précipités. Il a par ailleurs tendance à former des liaisons avec les atomes de silicium, de préférence dans des endroits où il y a des défauts ou des impuretés, ou par interaction avec certains points des défauts. Le carbone s'introduit dans la structure cristalline du silicium. Les liaisons sont de type ionique du fait de l'électronégativité élevée du carbone. Les défauts cristallins ont pour conséquence de réduire la barrière de potentiel entre un état métastable et un état énergétique favorable, ce qui accroît la probabilité d'incorporation du carbone. La solubilité du carbone à l'état solide est de $3.5 \cdot 10^{17}$ atomes/cm³ au point de fusion du silicium.

Dans le silicium métallurgique, le carbone est présent au dessus de son seuil de solubilité, si bien qu'il existe des précipités de SiC. Dans le silicium de qualité électronique, le taux de carbone est très bas, par contre dans les zones en contact avec le creuset, il est difficile d'éviter une contamination.

Le carbone diffuse assez vite ($1.9 \cdot \exp\left(\frac{-3eV}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$), mais plus lentement que les impuretés interstitielles.

L'oxygène : L'oxygène possède une électronégativité élevée, ce qui favorise des liaisons avec le silicium. L'oxygène s'intègre dans le silicium en formant des précipités de type SiO_x [17], ce qui affecte la génération, la recombinaison et la durée de vie des porteurs. Dans le silicium solide, les atomes d'oxygène sont électriquement neutres et occupent des

positions interstitielles. La solubilité de l'oxygène à l'équilibre au point de fusion est de 10^{18} atomes/cm³. En revanche, la concentration de l'oxygène à l'équilibre à une température donnée dépend du type d'oxyde le plus stable à cette température. A environ 1200 °C, SiO₂ est le composé chimique stable.

Pendant le refroidissement, une saturation est facilement obtenue et l'oxygène précipite avec un taux qui dépend de la concentration en oxygène, de la température et de la nucléation des sites. Le carbone influence également la précipitation des oxydes de silicium. L'oxygène a un coefficient de diffusion élevé ($0.13 \cdot \exp\left(\frac{-2.53\text{eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$).

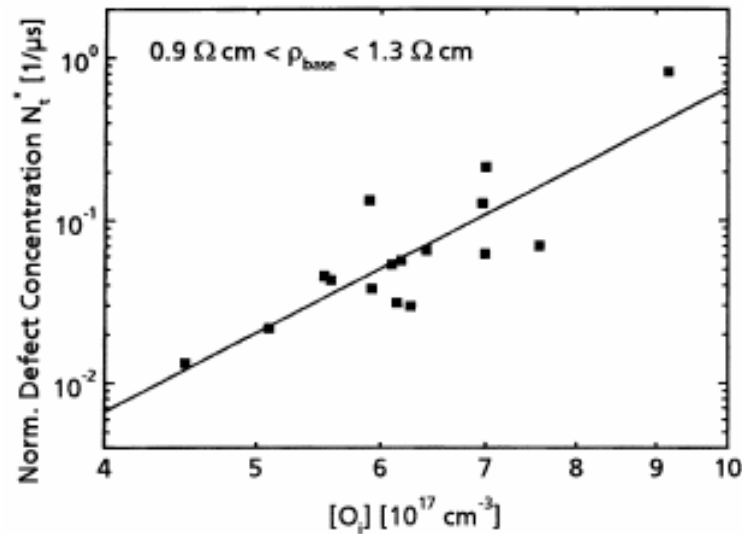


Fig. 2.9: Concentration des défauts dans un échantillon de silicium en fonction de la concentration d'oxygène interstitielle.

Le bore et le phosphore : Ce sont des éléments indispensables dans la fabrication de la cellule solaire. Ils sont utilisés en tant que dopants pour la réalisation de la jonction. Ils sont également les plus difficiles à extraire lors de la purification du silicium.

2.4 Les sources de silicium pour l'industrie photovoltaïque : Étude bibliographique

La production de silicium métallurgique (MG-Si) se fait à des coûts relativement bas (entre 0,8 et 1,5€/kg). Le niveau des impuretés est cependant beaucoup trop élevé pour les applications telles que la micro électronique ou le photovoltaïque. Le quartz, qui est le matériau de base est le second élément le plus présent sur la croûte terrestre, ce qui assure donc au MG-Si un bel avenir. Comme pour l'industrie micro électronique, ce matériau peut être transformé et utilisé dans l'industrie photovoltaïque.

2.4.1 Purification du silicium métallurgique

Le silicium métallurgique présente plusieurs avantages (coût, disponibilité ...) pour être le matériau de base dans la production de silicium de qualité solaire. Plusieurs études

ont été consacrées à sa purification [7, 45, 16, 4]. Le matériau obtenu après sa transformation doit répondre à des critères de qualité (concentration en impuretés) et de coût (le matériau peut représenter jusqu'à un tiers du coût de la cellule). Les rendements des procédés de transformation dépendent énormément de la qualité du matériau de départ, l'utilisation d'un silicium métallurgique de bonne pureté est donc un excellent point de départ.

Raffinage du silicium métallurgique

Pour obtenir un silicium métallurgique de bonne pureté, l'une des solutions consiste à utiliser du minerai de quartz et de carbone peu pollués. Les projets européens SOLSIC et SPURT [13] utilisent du quartz et du carbone très purs pour produire du silicium de qualité solaire par carbothermie. Les expériences sur un pilote de laboratoire ont permis de baisser le taux de carbone de plusieurs centaines de ppm à moins de 5 ppm pour un coût inférieur à 20-€/kg. Le procédé se fait en deux étapes : Tout d'abord du SiC est produit dans un four à plasma rotatif à partir de quartz et de carbone préalablement transformé en petites boulettes. Ce SiC est ensuite réduit à l'aide de silice dans un four à arc électrique. Le silicium obtenu est purifié en injectant un mélange d'argon et de vapeur d'eau à travers le bain liquide, puis par solidification contrôlée (figure 2.10).

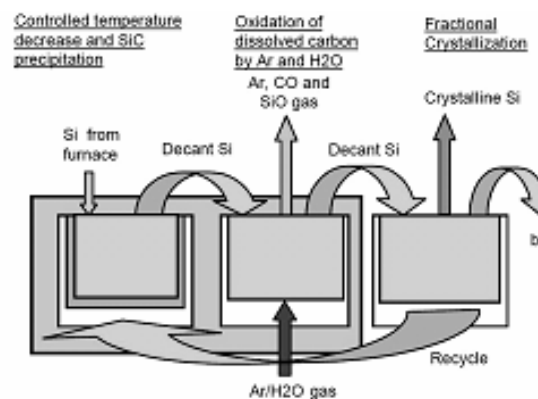


Fig. 2.10: Résumé des différentes étapes du projet SOLSIC [13].

Le procédé hydro métallurgique

La plupart des impuretés contenues dans le silicium (surtout les éléments métalliques) possèdent des coefficients de ségrégation très faible et surtout se concentrent très souvent au niveau des joints de grains. Ces impuretés peuvent être éliminées en effectuant des lavages acides sur le silicium. Généralement on utilise non pas un seul acide, mais une combinaison de plusieurs acides dont les principaux sont HCl, HF, H₂SO₄. Cette technique possède tout de même deux inconvénients : le matériau à traiter doit être sous forme de poudre de moins de 40 $\mu.m$, il peut donc y avoir des problèmes de contamination lors du broyage ; de plus elle ne se prête pas à une production à grande échelle. Lian et al [27] confirment ces difficultés en purifiant un échantillon de silicium métallurgique broyé en grains très fins à l'aide de HCl et de HF. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des grains dont les dimensions sont de l'ordre du micron.

Purification du silicium métallurgique par plasma

Un grand nombre de procédés de purification s'effectue souvent en phase liquide : La température du matériau à traiter est suffisamment importante pour favoriser la volatilisation de certaines espèces chimiques. L'utilisation du plasma pour faire fondre la charge et la purifier date de plusieurs dizaines d'années. Les différentes techniques varient en fonction de la nature du gaz utilisé pour générer le plasma et des caractéristiques de la torche.

Morvan et al [30, 31, 32, 8] ont utilisés cette technique pour purifier du silicium métallurgique. Ils utilisent un plasma inductif dont la fréquence du plasma peut atteindre 13 Mhz pour une puissance de 3 à 12 kW. C'est un plasma composé d'un mélange Ar-H₂. Pour extraire les impuretés, ils ont injectés dans la charge un mélange gazeux à base de HF. L'expérience s'apparente à celle de la technique de croissance cristalline de la zone fondue. L'échantillon est précisément traité au niveau de la zone de croissance du germe. La vitesse de croissance est comprise entre 20 et 40 cm/h. Plusieurs passes étaient parfois nécessaires pour obtenir le niveau d'impuretés escompté. La concentration de certaines impuretés baissait jusqu'à atteindre 1 ppm par exemple pour les éléments métalliques. Les cellules PV fabriquées à partir de ce matériau ont permis d'atteindre des rendements compris entre 3.7 et 8%, sans couche anti reflets. Ces travaux ont été complétés, notamment pour mieux comprendre les mécanismes d'élimination des polluants [11].

Ikeda et Maeda [20] ont quant à eux utilisé un plasma à arc rotatif (7.5-8 kW de puissance) pour réduire le bore dans 10, 20 puis 40 g de silicium métallurgique. La vitesse de rotation de la torche peut atteindre 100 tours par minutes. Un traitement de 15mn dans un plasma d'argon avec ajout de vapeur d'eau a permis de faire baisser le taux de bore de 12 ppm à moins de 1 ppm. Les pertes en silicium sont toutefois assez importantes (1.2% toutes les 10mn). Des études plus poussées leur ont notamment permis de déterminer le pourcentage idéal de vapeur d'eau (1.24%) dans le volume de gaz pour optimiser les pertes en silicium ; et des lingots de taille plus importantes ont été produits.

Le laboratoire EPM a mis au point une torche à plasma inductif dans le cadre du projet Européen ARTIST [43] pour purifier du silicium métallurgique. L'installation est capable de traiter des charges allant jusqu'à 12 kg. Le gaz utilisé est un mélange d'argon d'hydrogène et d'oxygène. Le traitement a été particulièrement efficace pour l'élimination de l'aluminium et du calcium tandis que le phosphore présentait quelques difficultés. Les traitements par plasma apparaissent donc de plus en plus prometteurs.

Élimination des impuretés par des laitiers

La présence d'une phase non miscible à la surface du silicium liquide peut permettre si elle possède certaines propriétés, d'extraire les impuretés. Le transfert de matière entre la phase liquide de silicium et la phase non miscible à la surface dépend du coefficient de partage des différents polluants.

Madigou [43] a utilisé un laitier fluoré de type alcalin ou alcalino-terreux (1% en poids de Si traité) pour augmenter le coefficient de purification jusqu'à atteindre 100000 pour certaines impuretés. La charge de silicium est fondue à l'aide d'un plasma d'argon et l'ajout d'oxygène augmente la cinétique de transfert de matière. Plusieurs cycles sont nécessaires pour atteindre des niveaux d'impuretés suffisants, jusqu'à moins de 0.7 ppm par exemple pour le bore. Des cellules à base de matériau purifié ont permis d'obtenir des

rendements compris entre 11 et 12%.

D'autres études [2] montrent que l'efficacité de la purification dépend particulièrement de la composition chimique du laitier et du plasma. Ces études et de nombreuses autres ont donné naissance à des projets à plus grande échelle. C'est le cas du projet APS qui regroupe un consortium d'entreprises (FERROATLANTICA, SCANWAFER, . . .) dont le but est également de purifier du silicium métallurgique. Le laitier utilisé (CaF_2), combiné à une solidification contrôlée permettrait de baisser le niveau des impuretés jusqu'à des concentrations inférieures à 1ppm au bout de 30mn. Les informations concernant le niveau exact des différentes impuretés et le dispositif expérimental utilisé sont encore confidentielles.

2.4.2 Purification de silicium métallurgique par faisceau d'électrons

Le silicium peut également être fondu en utilisant un four à faisceau d'électrons. La charge de silicium disposée dans un creuset est soumise à un bombardement provenant d'un canon à électrons. Le balayage du métal fondu par un gaz réactif peut permettre d'éliminer certaines impuretés. Ikeda et Maeda [19] ont utilisés ce procédé pour purifier 50 g de silicium métallurgique. Le traitement à lieu sous vide (10^{-2} Pa) sous une puissance de 8 kW pendant 30mn. Les concentrations des impuretés ont baissées de 180 à 15 ppm pour le carbone, 2000 à 470 ppm pour l'aluminium, 1400 à 150 ppm pour la calcium et 45 à 3 ppm pour le phosphore. Cette étude a montrée que les résultats sont d'autant plus intéressants que la puissance du faisceau est importante et que le temps de traitement est plus long. Toutefois les quantités traitées sont encore un frein à sa mise en œuvre à une échelle plus grande. Par ailleurs aucune mention n'est faite concernant l'élimination du bore.

Les procédés pyro métallurgique

Certains procédés sont composés d'une succession de plusieurs techniques complémentaires les unes des autres et spécifiques à l'élimination d'un certain type de polluants : ce sont les procédés pyro métallurgiques. L'étude de Khattack et al [24, 25] sur ce type de procédé comprend un chauffage sous vide à 1450°C pour réduire le phosphore, un balayage à l'aide de gaz pour former des espèces volatiles et éventuellement l'utilisation de laitier. La solidification directionnelle à la fin du procédé permet d'extraire les impuretés ayant un coefficient de ségrégation faible. Ils ont mis en œuvre un dispositif expérimental qui permet de regrouper toutes les étapes. Le traitement d'un échantillon de 1kg de silicium métallurgique a permis d'obtenir des niveaux de concentrations assez intéressants : 0.3 ppm pour le bore, moins de 7 ppm pour le phosphore et moins de 0.2 ppm pour toutes les autres impuretés. Un prototype a été mis en place pour produire des quantités plus importantes.

De la même façon, dans le cadre d'un projet japonais financé par le NEDO , des études ont été faites pour produire du silicium solaire à partir de silicium métallurgique.

L'étude de Baba & al [5] concerne un procédé en deux phases. Dans la première, ils traitent tour à tour le phosphore dans un four à faisceau d'électrons, puis les éléments métalliques par ségrégation lors d'une solidification directionnelle. Dans la seconde phase,

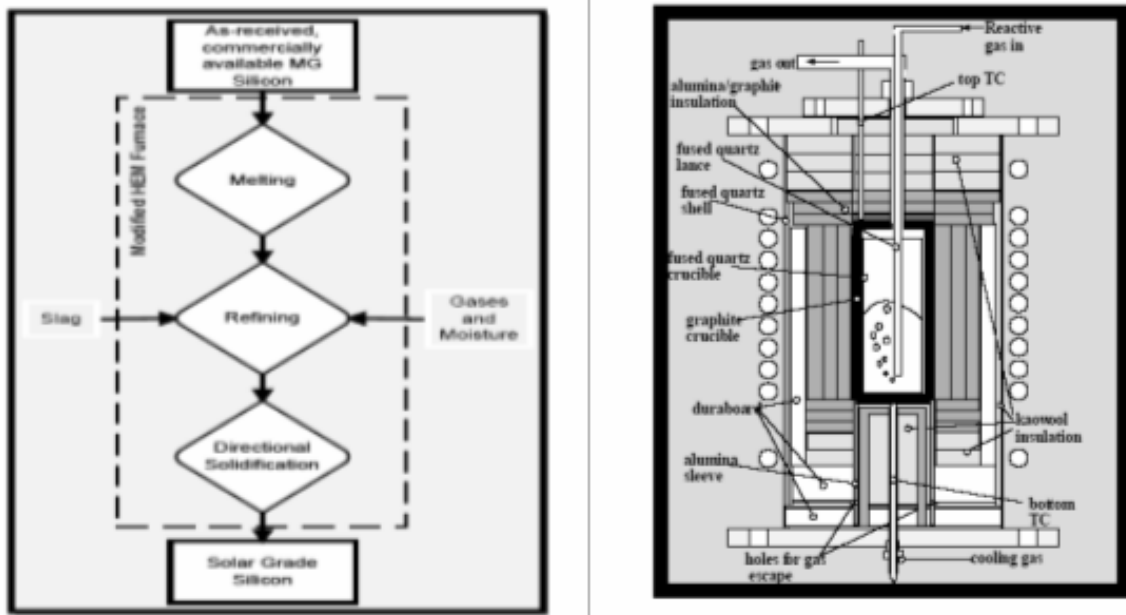


Fig. 2.11: *A gauche, approche schématique utilisée pour purifier du silicium métallurgique. A droite une vue schématique du four utilisé pour le procédé [5].*

le traitement du carbone et du bore se fait à l'aide d'un plasma d'argon en injectant de la vapeur d'eau. Enfin au cours de cette même phase, une dernière solidification directionnelle permet de mieux ségréger les polluants métalliques.

Nakamura et al [35] ont réussi grâce à ce procédé à faire baisser les niveaux de phosphore de 25 à moins de 0.1 ppm de bore, de 7 à moins de 0.3 ppm de carbone, de l'oxygène à moins de 6 ppm, et celui des éléments métalliques jusqu'à moins de 0.1 ppm. Les charges traitées ainsi que les puissances utilisées sont très importantes (20 kg, 100 kW pour le canon à électron, 150 kW pour la torche à plasma). Les cellules fabriquées à partir de ce matériau affichent un rendement maximal de 14.6%. Le travail de Sakaguchi et al [42] a permis de déterminer les constantes de temps d'élimination des différents polluants et d'envisager une optimisation du procédé.

2.4.3 Les autres sources de silicium solaire

Il existe plusieurs autres types de rejets contenant du silicium. Ce silicium peut également être récupéré au moyen de multiples procédés de recyclage. Parmi ces rejets, on distingue ceux issus de l'industrie de la fibre optique.

Les fibres optiques sont fabriquées à partir de verre de silice ultra pur. Elles contiennent par ailleurs dans leur région centrale, une petite partie d'oxyde de germanium ainsi qu'une résine protectrice. La croissance de cette industrie est très rapide et une fibre optique a une durée de vie de 20 ans. En 2001, rien qu'au Japon, la quantité de fibres inutilisables était de 810 tonnes. Les spécialistes prévoient une hausse de 23% dans les 7 années à venir.

Ma et al [28] ont traités ses rejets en utilisant un plasma thermique d'argon et d'hydrogène. Le traitement comporte une phase préparatoire à 900°C pendant 2 h destinée à éliminer la résine entourant la fibre, avant le traitement plasma proprement dit. Les analyses (non disponibles actuellement) effectuées sur leurs échantillons permettent de

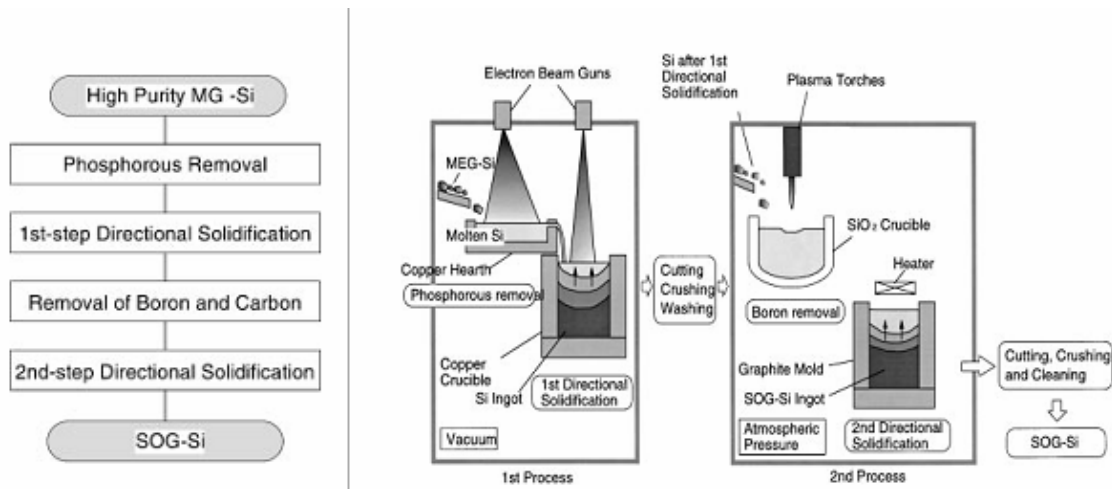


Fig. 2.12: *A gauche, les différentes étapes du procédé du projet NEDO. A droite, les deux composantes du système de purification : le four à faisceau d'électrons et la torche à plasma [42].*

penser que ce silicium peut être utilisé dans la fabrication de cellules solaires. Toutefois, il contient des restes de germanium et surtout un taux en impuretés métalliques (17% en masse) qui nécessite un autre traitement.

Le silicium utilisé aussi bien dans l'industrie micro électrique que dans l'industrie photovoltaïque provient de la réduction métallurgique de la silice. C'est un matériau à bas coût mais susceptible d'être concurrencé. La production de phosphore dans des fours électriques rejette de grandes quantités de laitiers. Ces rejets contiennent de la silice, des métaux alcalins et d'autres résidus. Mukashev et al [34] ont traités ces rejets par induction sous vide entre 1200 et 1300°C en utilisant un laitier d'aluminium. La silice est réduite en formant un oxyde d'aluminium (Al_2O_3). La réaction est exothermique et donc le procédé consomme moins d'énergie que le procédé métallurgique traditionnel. Du fait de différence de densité, le silicium et le laitier peuvent être séparé facilement.

2.4.4 Études théoriques

L'amélioration des procédés de purification passe par une meilleure compréhension des différents équilibres chimiques. La plupart de ses techniques utilisent des balayages gazeux à l'intérieur de la charge de silicium liquide à purifier pour extraire les impuretés. Il est donc indispensable selon la nature des impuretés à extraire et les gaz utilisés d'étudier leur comportement.

Gee et al [12] ont étudiés l'efficacité de plusieurs gaz (O_2 , H_2O , HCl , N_2) sur l'élimination des principaux polluants dans le silicium (B, P, C, O). Les calculs effectués dans une gamme de température de 1700 à 2000K et dans une gamme de pression de 10^{-3} à 1 atm en utilisant soit des gaz purs, soit des mélanges gazeux indiquent que le carbone a tendance à former du SiC , particulièrement à haute pression. Ce dernier devient alors très difficile à extraire tandis qu'à basse pression, il est facilement éliminé sous forme de CO . Le phosphore peut être extrait à basse pression et à haute température par évaporation et n'est pas affecté par la nature chimique du gaz utilisé, sauf dans le cas de l'azote par

la formation de l'espèce chimique PN à basse pression. Quant au bore, sa réduction est dépendante aussi bien du gaz que de la température et de la pression.

L'utilisation de l'azote donne les meilleurs rendements. Certaines études ont été faites sur des impuretés bien précises : Noguchi et al [37] ont calculés le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide ainsi que les paramètres d'interaction du bore et de l'azote dans le silicium liquide. Ses calculs sont effectués à l'équilibre entre 1723 et 1923°K dans une atmosphère d'azote en considérant l'espèce chimique BN et le silicium liquide.

2.5 La cellule photovoltaïque

2.5.1 L'effet photovoltaïque

Lorsqu'un cristal de silicium est éclairé, les photons pénètrent dans le matériau plus ou moins profondément suivant leur longueur d'onde. Si leur énergie $E = h.\nu$ est supérieure à 1.12 eV, un photon peut créer une paire électron-trou c'est-à-dire provoquer l'expulsion d'un électron de valence qui devient électron libre et laisse derrière lui un trou (processus intrinsèque). Si une jonction existe et que les porteurs de charge peuvent diffuser jusqu'à cette jonction, la jonction grâce à son champ électrique collecte les porteurs et un photocourant apparaît. c'est l'effet photovoltaïque.

2.5.2 La conversion photon-électron

Le rayonnement solaire est composé de photons. L'énergie des photons est :

$$E = h \times \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.8)$$

- $E(J), \lambda(m)$ et $\nu(Hz)$ sont respectivement l'énergie la longueur d'onde et la fréquence du photon.

Pour que l'énergie des photons soit convertie en énergie électrique à l'intérieur d'un matériau, il faut que :

- les photons soient absorbés par le matériau en transmettant leur énergie au matériau,
- l'énergie transmise aux électrons soit une énergie potentielle et non une énergie thermique,
- les électrons excités par les photons soient collectés avant de reprendre leur énergie initiale (relaxation) afin de fournir un courant électrique.

Chaque matériau solide est caractérisé par une répartition périodique des atomes qui entraînent l'existence de bandes d'énergie interdites. La largeur de la bande interdite (E_g)(figure 2.13), est déterminée par la nature du matériau. E_c est l'énergie minimale de la seconde bande d'énergie permise et E_v est l'énergie maximale de la première bande d'énergies autorisées.

Les photons dont l'énergie est supérieure à E_g peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron et le trou ainsi libéré doivent rapidement être collectés pour participer ensuite à la conduction électrique avant leur recombinaison. Pour obtenir une meilleure conversion photon-électron, il faut :

- un champ électrique important au niveau de la création des paires électron trou dans le dispositif de collecte. Cela permet d'éliminer les conducteurs dont la différence des niveaux de Fermi est trop faible,
- un matériau semi conducteur dont la largeur de bande interdite est comprise entre 0,7 et 4 eV. Dans une cellule photovoltaïque idéale :
- tout photon d'énergie inférieure à E_g n'est pas absorbé et traverse le matériau sans transmettre d'énergie aux électrons,
- les photons d'énergie supérieure ou égale à E_g peuvent être absorbés et créent des paires électrons trous,
- la tension de sortie de la cellule élémentaire idéale est E_g/e , ou e est la charge de l'électron.

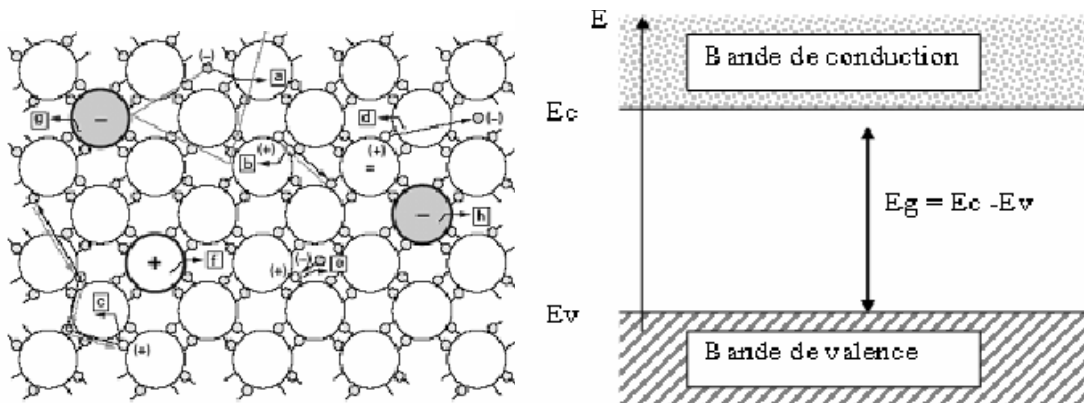


Fig. 2.13: *A gauche une représentation schématique d'un cristal de silicium avec en (a) un électron, en (b) et (c) des trous, en (d) et (e) respectivement les mécanismes de génération et de recombinaison, en (f) un donneur ionisé et enfin en (g) et (h) un accepteur ionisé. A droite un schéma simplifié des bandes d'énergie dans le silicium.*

La jonction PN

Elle est due à la juxtaposition, à l'intérieur d'un même matériau semi conducteur, de deux zones : l'une majoritaire en trou et minoritaire en électrons (type P), et l'autre majoritaire en électrons et minoritaire en trous (type N). Les courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction et crée au voisinage immédiat de celle-ci une barrière de potentiel qui s'oppose au courant de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Quand l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires grâce à la largeur très faible de la jonction (de 0,2 à quelques micromètres). Le courant global de diffusion est nul. Au niveau de la jonction, la bande d'énergie est centrée autour du niveau de Fermi E_F . La largeur de la bande interdite est centrée autour de cette énergie. Pour créer un courant dans la jonction PN, il faut :

- soit abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction,
- soit apporter une énergie supplémentaire aux porteurs dans la bande de valence (énergie thermique, lumineuse...),
- enfin il faut collecter rapidement les charges ayant traversées la bande interdite avant leur recombinaison.

Si la température augmente, la concentration intrinsèque de porteurs devient supérieure à la quantité de porteurs apportée par les dopants et on rentre dans un régime intrinsèque où la conductibilité recommence à varier exponentiellement avec la température. Les électrons remplissent progressivement tous les états d'énergie et peuvent pour une température donnée (400°C pour le silicium), annuler la bande interdite et par conséquent l'effet de la jonction PN. Lorsqu'on polarise une jonction PN, on obtient une caractéristique courant tension $I_d = f(V)$.

$$I_d = I_s \left(\exp \frac{V}{\eta \cdot V_T} - 1 \right) \quad (2.9)$$

- $I_s(A)$: courant d'obscurité des porteurs minoritaires,
- $V_T(V)$: potentiel thermique (25 mV à 20°C),
- η : coefficient dépendant du matériau.

Dans les cellules photovoltaïques au silicium, $\eta = 1$. En polarisation directe, la barrière de potentiel est abaissée et un courant de porteurs majoritaires important peut se développer. En polarisation inverse, le courant de porteurs minoritaires est très faible et varie très peu avec la tension appliquée tant que cette tension est inférieure à la tension de claquage. Ce courant inverse est par contre très sensible à la température au niveau de la jonction. La tension directe V aux bornes de la jonction varie peu à partir d'un seuil dont la valeur dépend du matériau (0,5 à 0,8 V pour le silicium).

Lorsqu'on soumet une cellule photovoltaïque à jonction PN de faible épaisseur à un éclairage, des paires électron-trou sont créées par les photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau. Le courant inverse de saturation augmente car il est proportionnel au flux lumineux. Le système fonctionne comme un générateur dont le courant de court circuit est proportionnel à l'éclairage et dont la tension à vide est celle de la diode en polarisation directe.

Caractéristiques d'une cellule PV

La caractéristique idéale d'une cellule PV à jonction PN est donnée par la relation suivante :

$$I_p = I_{cc} - I_s \left(\exp \frac{eV_p}{kT} - 1 \right) \quad (2.10)$$

I_{CC} est le courant de court circuit dû à l'éclairage. On en déduit le schéma équivalent (figure 2.14). En réalité dans une cellule PV, il existe des effets parasites introduits lors de la fabrication. Ces effets sont représentés par :

- une résistance série R_s représentant les diverses résistances de contact et de connexion,
- une résistance shunt R_{sh} en parallèle sur le générateur de courant qui caractérise les divers courants de fuite dus à la diode et aux effets de bords de la jonction.

L'équation caractéristique de la cellule réelle est :

$$I_p = I_{cc} - I_d - \frac{V}{R_{Sh}} \quad (2.11)$$

La courbe caractéristique d'une cellule PV (figure 2.15) représente la variation du courant que produit la cellule en fonction de la tension. Elle s'étend de la valeur du courant au court-circuit (tension nulle correspondant au courant maximum produit) jusqu'à la tension en circuit ouvert (courant nul pour une tension maximale aux bornes de la cellule).

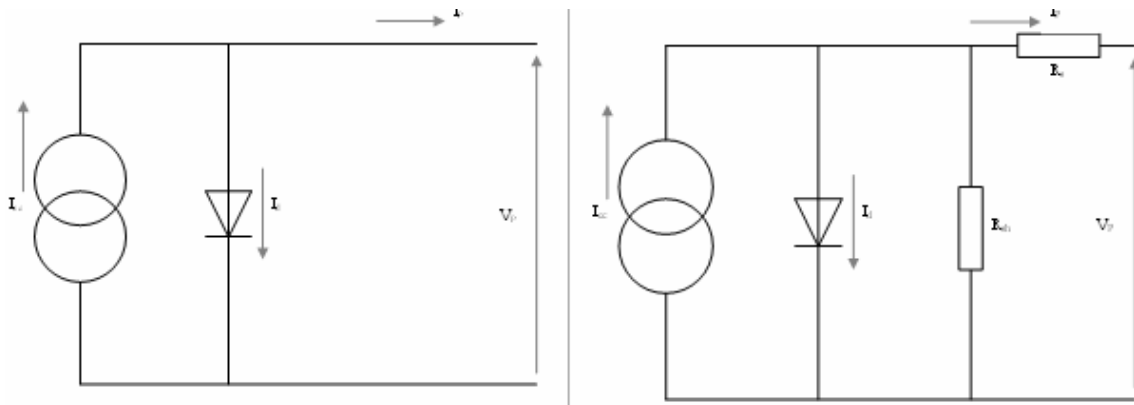


Fig. 2.14: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque. A gauche la cellule idéale et à droite la cellule réelle.

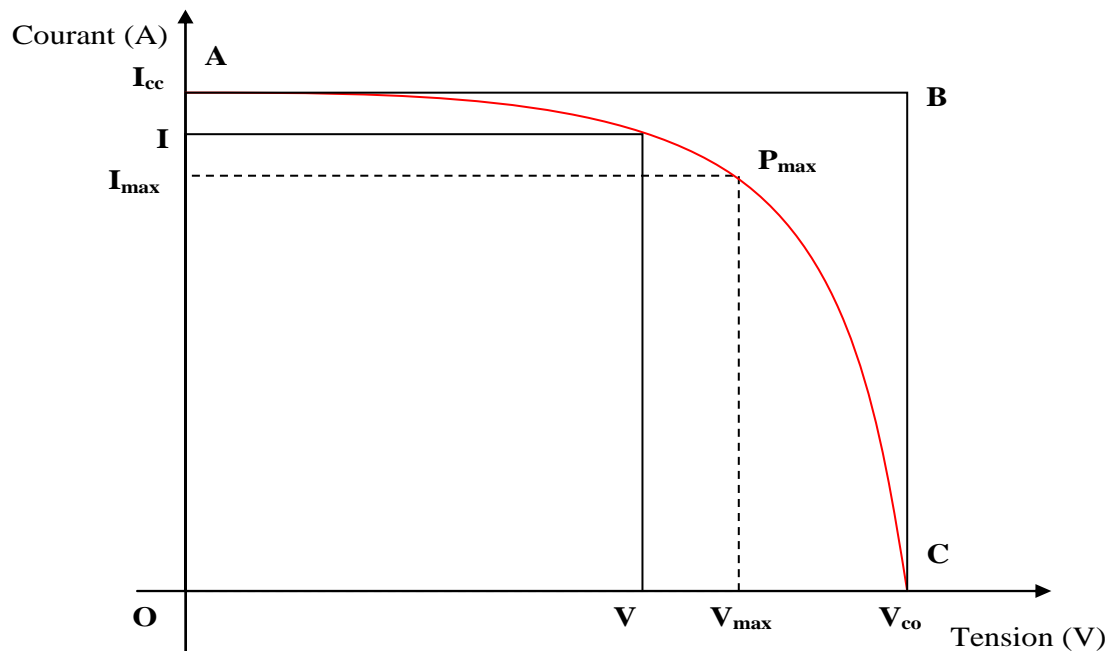


Fig. 2.15: Caractéristiques courant tension d'une cellule PV au silicium.

- V_{CO} (pour $I_{CO} = 0$) est la tension de circuit ouvert, elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et du matériau. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse, au moins pour des éclaircements supérieurs à 100 W/m^2 (ce qui correspond au rayonnement solaire sur terre d'une journée très couverte). On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.
- I_{CC} (pour $V_{CC} = 0$) est le courant de court-circuit, il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, c'est-à-dire à l'éclaircissement dans des conditions standard. Il est également directement fonction de la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

- I_{max} et V_{max} sont le courant et la tension maximale de la cellule dans les conditions optimales de fonctionnement.

La puissance électrique P disponible aux bornes d'une cellule PV est égale au produit du courant continu fourni, I , par une tension continue donnée, V :

$$P = V \times I \quad (2.12)$$

- P (W) : Puissance mesurée aux bornes de la cellule.
- U (V) : Tension mesurée aux bornes de la cellule.
- I (A) : Intensité mesurée aux bornes de la cellule.

Pour une cellule solaire idéale, la puissance maximale P_{max} correspondrait donc à la tension de circuit ouvert V_{CO} multipliée par le courant de court-circuit I_{CC} (c'est-à-dire à la surface du rectangle OABC (figure 2.15)) :

$$P_{max} = V_{co} \times I_{cc} \quad (2.13)$$

En pratique, la courbe caractéristique d'une cellule PV est plus arrondie, et la tension au point de puissance maximum V_{max} est inférieure à la tension de circuit ouvert V_{CO} , de même que le courant fourni I_{max} est inférieur, pour cette même tension, au courant de court-circuit I_{CC} . Le facteur de forme f est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule P_{max} dans les conditions standards d'éclairement et le produit du courant de court-circuit I_{CC} par la tension de circuit ouvert V_{CO} (c'est à dire la puissance maximale d'une cellule idéale) :

$$f = \frac{P_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (2.14)$$

Il est de l'ordre de 70 à 76 % pour une cellule de fabrication industrielle. La cellule photovoltaïque est un générateur de puissance. Le rendement de la cellule photovoltaïque dépend du matériau utilisé et des pertes. Le choix du matériau résulte d'un compromis entre la tension de sortie de la cellule qui est fonction de la largeur de la bande interdite E_g et le nombre et l'énergie des photons du rayonnement solaire. Le silicium avec un gap de 1,1 eV est actuellement le matériau le plus utilisé. Ce compromis tient compte des pertes dues à l'absorption incomplète des photons et à l'excès d'énergie des photons très énergétiques (ultraviolet). Le rendement est également fonction :

- de la recombinaison électron-trou (rendement de collecte),
- de la forme de la caractéristique réelle (facteur de forme),
- de la tension de sortie inférieure à la tension E_g/e (facteur de tension),
- des résistances série et shunt,
- de la résistance à la surface du matériau ou de son encapsulation. Le rendement des cellules industrielles au silicium est aujourd'hui de l'ordre de 14 à 16 %.

Chapitre 3

Les plasmas

3.1 Rappels sur les plasmas

Le plasma est un état dilué de la matière, analogue à un gaz et constitué de particules chargées, d'électrons et d'ions positifs en proportion telle que le milieu soit électriquement neutre. Il se confond avec le quatrième état de la matière, dans l'échelle des températures en références aux trois autres états classiques que sont les états solide, liquide et gazeux. Ses propriétés résultent d'une part de la nature des interactions entre les particules et de certains effets collectifs qui font de lui un fluide à part entière.

3.1.1 Les Généralités

Le degré d'ionisation

L'application d'un champ électrique très intense dans un gaz entraîne l'ionisation des molécules du gaz et l'apparition d'ions libres et d'électrons. Le degré d'ionisation détermine la nature des interactions.

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (3.1)$$

ou $n_e = n_i = n$ est respectivement la densité des électrons, des ions et celle des particules neutres. L'ionisation peut se faire à l'aide d'un traitement thermique. L'élévation de la température entraîne l'augmentation de l'énergie moyenne de translation des molécules jusqu'à leur énergie d'ionisation. Les collisions entre molécules sont alors responsables de l'ionisation.

A l'équilibre thermodynamique, ce type d'ionisation peut être contrebalancé par des processus de recombinaison entre électrons et ions. L'ionisation est alors déterminée par la pression et la température : C'est l'état d'équilibre de l'ionisation thermique. Quand l'ionisation est due à un champ électrique extérieur, le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique, mais plutôt dans un état stationnaire. Les gaz ionisés peuvent être classés en trois catégories :

Si $\alpha \prec 10^{-4}$, le plasma est dit faiblement ionisé. Les ions et les électrons se déplacent au milieu d'un grand nombre de particules neutres. La dynamique des particules ionisées est déterminée par les collisions binaires entre un électron ou un ion qui se déplacent sous

l'effet d'un champ électrique et des particules neutres. C'est le cas de l'ionosphère (couche D, altitude 70 km), des décharges dans le gaz courant faible, des convertisseurs MHD ...

Les gaz fortement ionisés, sans interaction entre particules. Ce sont des plasmas fortement dilués dans lesquels les particules chargées suivent sans aucune collision une trajectoire déterminée par les champs électromagnétiques d'origine extérieure. C'est le cas des gaz interstellaires, des vents solaires, des explosions nucléaires, des plasmas Tokamak ...

Les gaz fortement ionisés ($\alpha \succ 10^{-4}$) avec des interactions entre particules. La dynamique du plasma est déterminée par la nature des interactions collectives.

La fréquence plasma

Lorsqu'on introduit une perturbation locale dans un plasma initialement neutre (sous la forme d'un excès de charge électrique), celui-ci tend à revenir vers l'état d'équilibre de neutralité. La perturbation engendre une oscillation (non amortie) du plasma autour de son état d'équilibre. Les ions, beaucoup plus lourds que les électrons ont une agitation plus faible. Soit f_P , f_i , et f_e respectivement la fréquence plasma, la fréquence des ions et la fréquence des électrons :

$$f_i = \frac{\omega_i}{2\pi} \quad (3.2)$$

avec

$$\omega_i = \sqrt{\frac{e^2}{m_i \epsilon_0} n_e} \quad (3.3)$$

$$f_e = \frac{\omega_e}{2\pi} \quad (3.4)$$

avec

$$\omega_e = \sqrt{\frac{e^2}{m_e \epsilon_0} n_e} \quad (3.5)$$

ou e , ϵ_0 , m_i et m_e sont respectivement la charge de l'électron, la perméabilité du vide, la masse des ions et la masse de l'électron. La fréquence plasma est la frontière entre deux domaines de fréquences.

- Si $f \succ f_P$, le plasma a un comportement capacitif et les ondes électromagnétiques se propagent sans atténuation, comme à l'intérieur d'un diélectrique ordinaire.
- Si $f \prec f_P$, le plasma a un comportement inductif. Les ondes électromagnétiques ne peuvent pas se propager sans atténuation dans le plasma.

Les effets collectifs : La longueur de Landau et la longueur de Debye

Aux frontières d'un plasma (gaines), un état stationnaire dans lequel le milieu n'est pas électriquement neutre peut s'établir. La neutralité est assurée par l'agitation thermique et freinée par les interactions coulombiennes.

La longueur de Landau est la distance à laquelle deux électrons doivent s'approcher pour que leur énergie potentielle d'interaction binaire soit du même ordre de grandeur que leur énergie cinétique d'agitation thermique.

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot kT} \quad (3.6)$$

k est la constante de Boltzmann et T la température. La longueur de Debye est la longueur critique d'interaction collective. Ces interactions jouent un rôle important dans la dynamique du plasma.

$$\lambda_{De} = 6,9 \sqrt{\frac{T_e(K)}{n_e}} \quad (3.7)$$

T_e est la température des électrons et n_e leur densité. L'agitation thermique ne provoque de séparation de charge que sur une distance inférieure à la longueur de Debye. Si dans un gaz ionisé, la dimension de l'enceinte qui contient le plasma est très grande devant la longueur de Debye, les effets collectifs des espèces ionisées masquent les effets individuels.

3.1.2 Les plasmas HF à pression atmosphérique

Rappels sur les collisions

La nature des interactions à l'intérieur d'un plasma dépend des collisions entre les différentes particules qui la composent. La théorie cinétique des gaz s'applique également aux plasmas. On distingue deux types de collisions :

- Les collisions élastiques : Il y a échange de quantité de mouvement et d'énergie, sans modification de l'état interne de la particule. Le transfert d'énergie cinétique dépend du rapport de masse entre les particules mises en jeu :

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \quad (3.8)$$

m_1 et m_2 sont les masses des deux particules. Quand les particules sont de masse équivalente, l'énergie est très facilement échangée. Lorsque les masses sont très différentes la thermalisation exige un beaucoup plus grand nombre de collisions ; c'est le cas des échanges entre électrons et atomes d'argon.

- Les collisions inélastiques : Il y a un changement de l'état interne d'au moins une des particules (excitation, désexcitation . . .) ; et éventuellement création ou destruction de particules (ionisation, dissociation, recombinaison . . .). Il y a non seulement échange de la quantité de mouvement et d'énergie cinétique, mais aussi transformation d'énergie cinétique en énergie chimique et vice versa. Les collisions inélastiques sont très importantes pour l'étude de la production et de la destruction des plasmas. Elles déterminent dans une large mesure les échanges d'énergie entre les diverses espèces de particules et par conséquent, leur température.

Propriétés des plasmas inductifs

Les propriétés de transport jouent un rôle très important dans les échanges entre le plasma et le matériau. Les propriétés de l'argon seul ne sont pas très intéressantes, mais l'ajout d'hydrogène et d'oxygène les améliore considérablement.

La conductivité électrique : Le plasma n'est conducteur d'électricité que quand le gaz est suffisamment ionisé. La conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à

un seuil vers 20000°K (figure 3.1) pour des plasmas d'argon, d'azote et d'hydrogène car ces derniers ont des potentiels d'ionisation voisins. En dessous de 6000°K, le plasma n'est pas considéré comme un conducteur électrique.

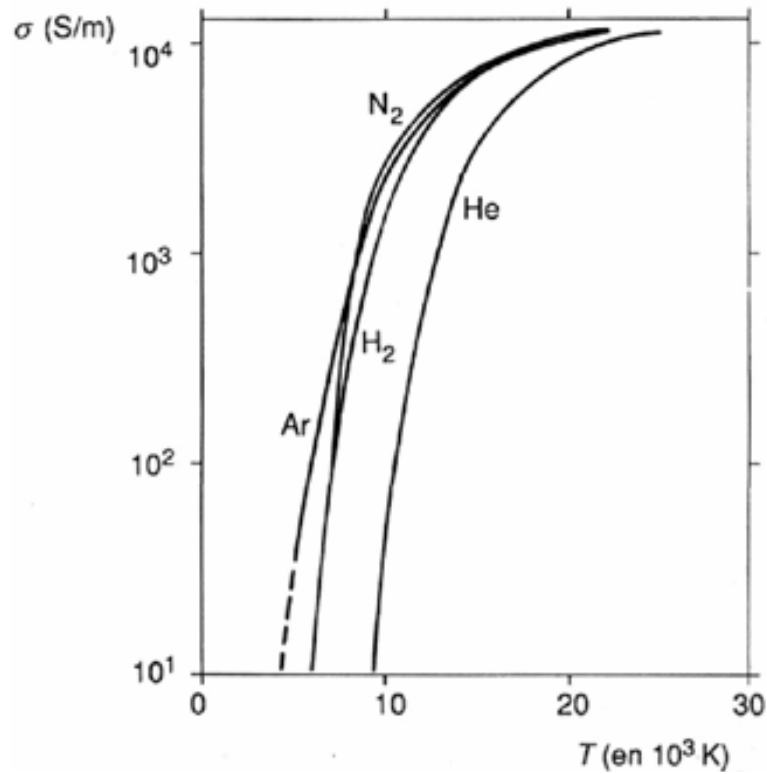


Fig. 3.1: Évolution de la conductivité thermique des plasmas d'argon, d'hydrogène, d'azote et d'hélium en fonction de la température, à la pression atmosphérique.

La conductivité thermique : La variation de la conductivité thermique dépend fortement des phénomènes de dissociations et d'ionisations. Dans les mélanges Ar-H₂, la conductivité réactionnelle de l'hydrogène dès $T > 3000^\circ K$ (figure 3.2) permet d'augmenter les échanges thermiques. En effet, la conductivité thermique de l'argon seul à $4000^\circ K$ par exemple est de 0.03 W/m.K , contre 15 W/m.K pour l'hydrogène. Malgré les concentrations souvent très faibles de l'hydrogène dans les mélanges Ar-H₂ (inférieure à 1%), celui-ci contrôle les transferts thermiques à l'interface entre le plasma et le matériau.

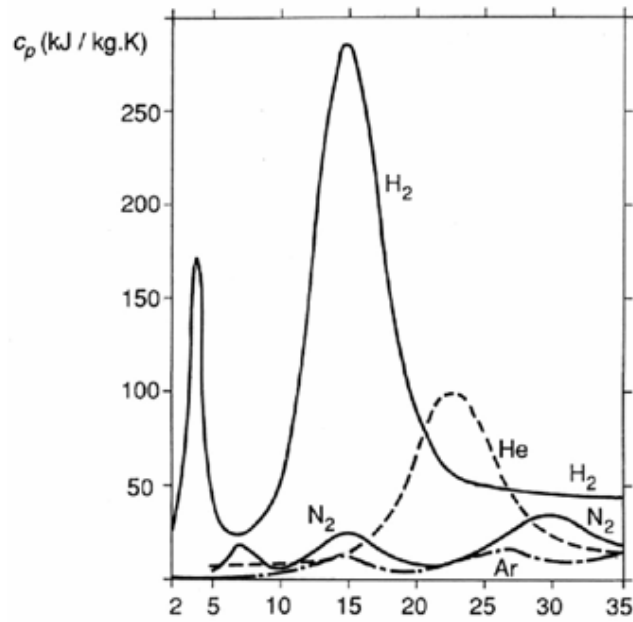


Fig. 3.2: Évolution de la conductivité thermique des plasmas d'argon, d'hydrogène et d'azote avec la température, à la pression atmosphérique.

La viscosité moléculaire : La viscosité des plasmas est environ 10 fois supérieure à celle des gaz qui les composent, à la température ambiante. La figure A.4 donne un aperçu de la viscosité de certains plasmas selon la nature du gaz utilisée. Globalement elle est de l'ordre de 10^{-4} à 4.10^{-4} Pa.s autour de 10000°K . Elle dépend de la quantité des espèces chargées. Quand la concentration des espèces chargées augmente, la viscosité moléculaire diminue ce qui entraîne également une baisse des transferts de quantité de mouvement. Les propriétés du plasma sont alors proches de celles d'un liquide. Cette caractéristique du plasma favorise le contrôle de l'agitation de la goutte liquide qui se forme lors de la fusion du silicium. Les cinétiques de transfert de chaleur et de matière sont alors meilleures.

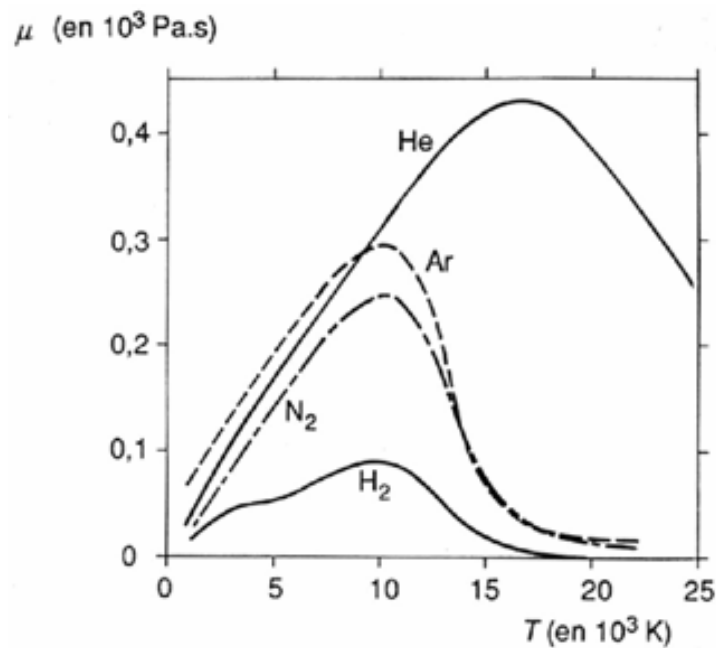


Fig. 3.3: *Évolution de la viscosité moléculaire des plasmas d'argon, d'hydrogène et d'azote et d'hélium avec la température, à la pression atmosphérique.*

3.1.3 Principe de l'analyse par plasma, application au système d'analyse des gaz rejetés par le procédé

La détection des espèces éliminées lors du traitement se fait en analysant les gaz de sortie. Le système d'analyse est basé sur l'utilisation d'un plasma haute fréquence, couplé à la spectroscopie optique (ICP-OES¹). C'est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative qui présente plusieurs avantages :

- Le milieu est chimiquement inerte du fait de l'utilisation d'argon, il n'y a donc pas de formation de composés intermédiaires stables dans le plasma,
- la température du gaz est très élevée (entre 5000 et 10000 selon le type) et les vitesses des gaz sont faibles (de l'ordre de quelques mètres par seconde), ce qui autorise des temps de séjour importants et par conséquent une meilleure atomisation,
- le gaz le plus utilisé est l'argon qui possède une énergie d'ionisation très élevée (15,76 eV), pour séparer les différents rayonnements, on utilise un monochromateur,
- les limites de détection sont tout à fait convenables dans le cadre de notre travail.

Principe de la mesure

Le plasma sert à volatiliser les échantillons à analyser qui sont généralement introduit sous forme d'aérosols. Sous l'effet de la température, il s'en suit simultanément une dissociation en atomes et ions puis une excitation. Les spectres émis lors de leur désexcitation permettent d'obtenir une analyse quantitative et qualitative. La quantification se fait par détection des photons émis par les atomes et les ions. C'est une méthode élémentaire car elle permet de connaître la composition de l'échantillon sans connaître la forme moléculaire sous laquelle est présente l'élément détecté.

Les espèces détectables produites par le plasma (photons ou ions) peuvent donner lieu à un signal électrique au travers de détecteurs. Ces derniers sont sensibles à la charge électrique dans le cas des ions ou à la lumière dans le cas de photons. L'évaluation quantitative des populations dans la source peut donc ainsi être effectuée. Par ailleurs lorsqu'il s'agit de connaître la population de chaque espèce différente, on effectue préalablement un tri qualitatif. Il consiste à associer à chaque population une courbe de distribution en fonction de l'énergie.

La désexcitation des niveaux excités des atomes ou des ions provoque l'émission de photons. La longueur d'onde des photons émis est caractéristique des niveaux d'énergie mis en jeu et par conséquent de l'élément considéré. L'intensité émise est proportionnelle à la population des niveaux et à leur probabilité de transition. Pour séparer plusieurs longueurs d'ondes, un monochromateur ou un polychromateur. Les trajets optiques des différentes radiations sont séparés spatialement selon leur longueur d'onde. L'intensité lumineuse de chaque radiation est alors convertie en courant électrique. La figure A.4 donne un schéma de principe d'un spectromètre optique.

¹Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

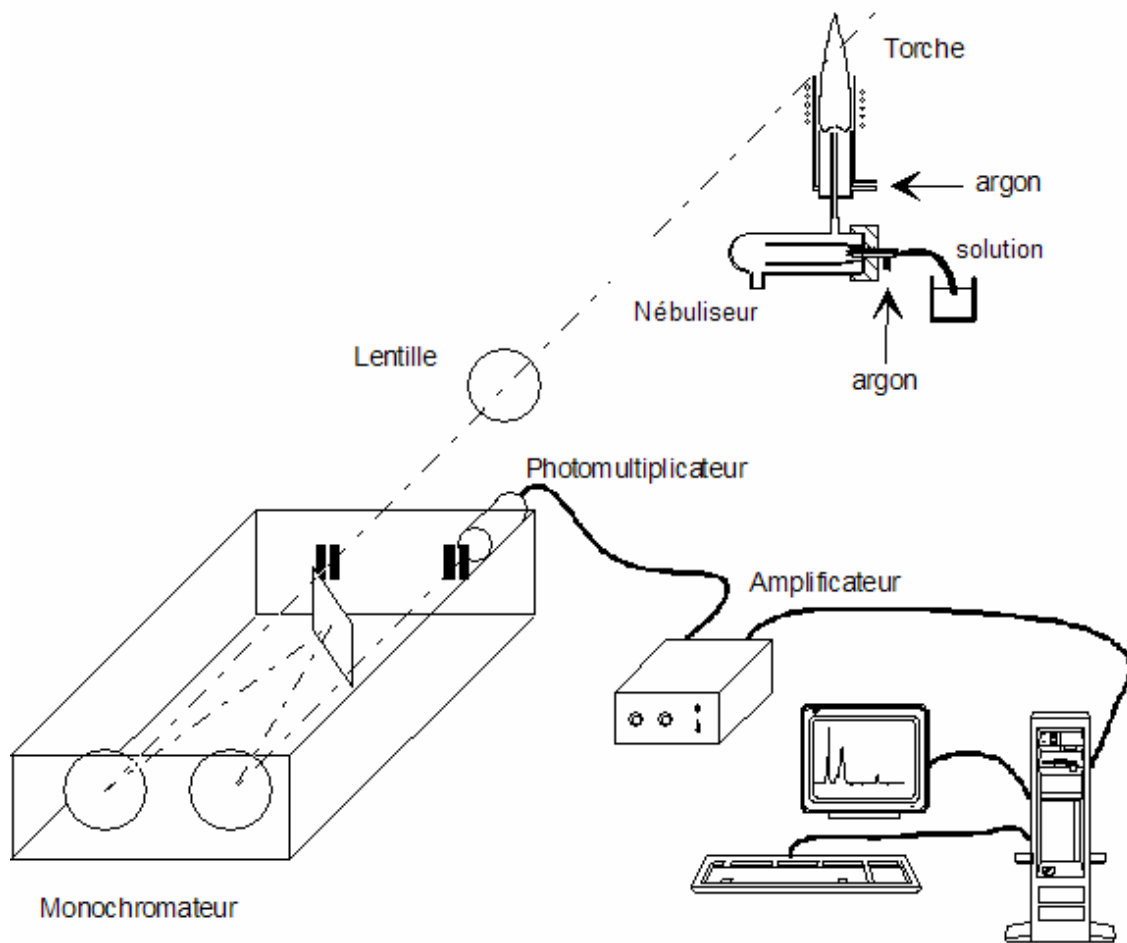
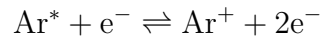
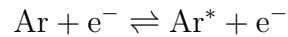


Fig. 3.4: Schéma de principe de l'analyse par spectrométrie optique.

Les mécanismes de transfert d'énergie en plasma HF

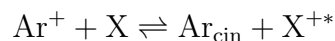
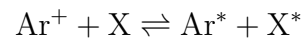
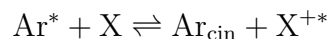
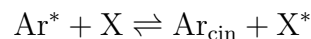
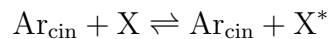
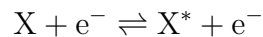
Il existe plusieurs types d'interactions à l'intérieur d'un plasma. Dans le cas des plasmas d'argon qui nous intéressent, les principales sont les suivantes :

L'ionisation

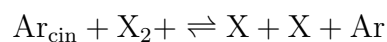
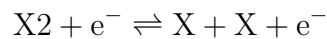


Ar est l'état fondamental de l'argon, Ar^* , l'état excité et Ar^+ l'état ionisé. Hormis les électrons, toutes les particules peuvent exister dans l'état fondamental ou dans toute une série d'états excités. La plupart de ces états excités ont une durée de vie très courte, de l'ordre de 10^{-8} secondes. Ces états radiatifs se dépeuplent par émission d'un photon. Les états radiatifs qui ont la plus basse énergie (état de résonance) se désexcitent par retour à l'état fondamental. Certains d'entre eux ont une faible désexcitation par émission de photon car il existe des transitions interdites. Dans ce cas, la désexcitation a lieu lors de collisions avec une autre particule : ce sont des états méta stables. Leur durée de vie est plus longue.

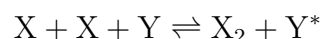
Le transfert d'excitation



Collisions dissociatives



Recombinaison à trois corps



Dans les gaz rares, les énergies d'excitation et d'ionisation sont élevées. Les énergies d'excitation des molécules sont en général de quelques eV, tandis que leurs énergies d'ionisation sont du même ordre de grandeur que celles des gaz qui les constituent. Les énergies d'excitation de vibration des molécules vont de 0.1 à 0.5 eV pour les molécules stables, et sont plus faibles pour les molécules instables.

Système d'analyse des gaz de sortie

Principe L'analyse des gaz expulsés de l'enceinte permet de contrôler le taux et la nature des impuretés éliminées. Elle se fait par plasma haute fréquence en utilisant la détection par spectroscopie optique.

Le principe de l'analyse des polluants dans les gaz est très simple. Il suffit en effet de remplacer l'aérosol de la méthode classique par le gaz à analyser. Les difficultés résident dans l'introduction du gaz et dans l'étalonnage.

L'introduction du gaz s'effectue ici assez facilement du fait que le procédé opère à une pression stabilisée légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Le réglage du débit de gaz injecté dans le plasma se fait par un tube calibré : du fait de la différence de pression constante existant entre le plasma d'analyse et l'enceinte, on a un débit constant.

3.1.4 Le projet ARTIST

Ce projet a été mis en place dans le cadre du programme Européen de développement des énergies renouvelables (Joule III) pour résoudre le problème récurrent d'approvisionnement en silicium pour l'industrie photovoltaïque. C'est le premier projet de purification du silicium au laboratoire. Il a permis de mettre en place les bases expérimentales et de comprendre certains phénomènes mis en jeu.

Les objectifs

Ce projet consistait en une étude de faisabilité sur une technique de raffinage de silicium de mauvaise qualité (concentration en impuretés, nature des impuretés). Le coût du matériau final ne devait pas excéder 20\$ le kilo, et ce matériau devait permettre de fabriquer des cellules solaires ayant un rendement compris entre 13 et 14%. Le travail effectué était axé sur :

La purification du silicium métallurgique (UMG) par plasma. La concentration des impuretés dans le matériau de départ est résumée dans le Tableau 3.1. Cette partie devait permettre le développement du procédé de purification et la mise en place d'un pilote expérimental pour produire entre 10 et 20kg de silicium en 1 ou 2 heures.

Le traitement de rejets de silicium de qualité électronique, de type N et fortement dopé ; par évaporation et condensation.

Le travail effectué au cours de ce projet a permis d'obtenir un matériau de silicium purifié avec un coût de traitement évalué à 21\$ le kilo, et de fabriquer des cellules solaires ayant un rendement de 12.4 %. De plus le dispositif expérimental qui a été mis en place pour ce projet est actuellement utilisé moyennant des modifications pour d'autres projets de purification de silicium.

	P	B	O	C	Al	Ca	Fe	Cu	Ti
(ppm)	24-34	10-20	600-750	50-110	80-100	340-450	30-60	0.4-2.8	2.2-4.5

Tab. 3.1: Concentration des principales impuretés dans le matériau.

3.2 Le dispositif expérimental

L'élimination des polluants contenus dans la charge à purifier se fait par volatilisation à l'interface silicium-plasma grâce à l'injection de gaz réactifs à travers le plasma. Se sont ses gaz qui réagissent avec les polluants et donnent naissance à de nouvelles espèces chimiques volatiles. Les polluants contenus à l'intérieur du volume liquide sont ramenés à la surface par le brassage électromagnétique. Le dispositif expérimental (figure 3.8) comprend principalement une torche à plasma inductive à laquelle est couplé un creuset froid inductif. Au départ le silicium métallurgique, sous forme de blocs ou de poudre, est disposé à l'intérieur du creuset. Ce silicium n'est pas conducteur électrique à la température ambiante ; c'est le plasma qui va débiter la fusion avant que l'induction ne puisse prendre le relais. Lorsque la charge totalement fondue le traitement chimique proprement dit peut commencer. Le plasma sert alors à ce traitement : les gaz réactifs sont introduits à travers la torche.

La torche à plasma

Elle est constituée d'une cage froide à l'intérieur de laquelle sont introduit deux tubes concentriques : L'un en quartz et l'autre en acier inoxydable (injecteur)

- Le tube axial, refroidi par une circulation d'eau, sert à injecter les gaz réactifs dans le plasma,
- l'espace entre le tube axial et le tube intermédiaire sert à injecter le gaz plasma (argon) Ce système a pour but de ne pas mélanger les gaz avant leur arrivée dans le plasma. Le gaz auxiliaire permet de confiner le plasma et de refroidir le tube d'injection. Le plasma est généré par l'inducteur enroulé autour de la torche.

Le débit du gaz plasmagène est de 60 à 90 l/min, celui du gaz auxiliaire est de 4 à 10 l/min et celui du gaz réactif est de 1 à 2.5 l/min. La puissance plasma est de 30 kW et la fréquence d'induction est de 3.4 MHz. La distance entre la torche plasma et le creuset froid est de 4 à 7 cm.

Un code de calcul spécifique développé à l'université de Sherbrooke, permet de prédire les champs de température, de concentration et de vitesse à partir des paramètres géométriques et expérimentaux de la torche (figures 3.5 à 3.7). Elles permettent d'avoir certaines caractéristiques du plasma. Les températures au sein du plasma sont comprises entre 11000°K pour le maximum et environ 5000°K au voisinage de l'interface plasma métal liquide.

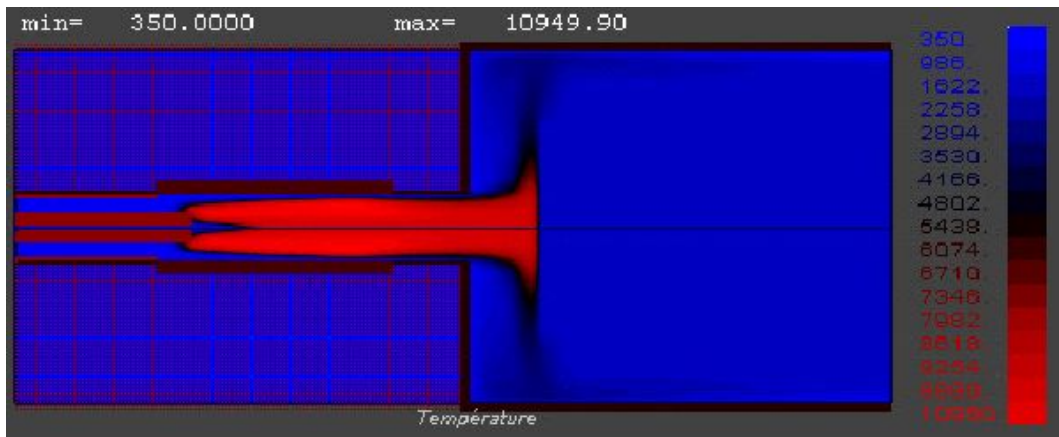


Fig. 3.5: Profil des températures à l'intérieur de la torche plasma.

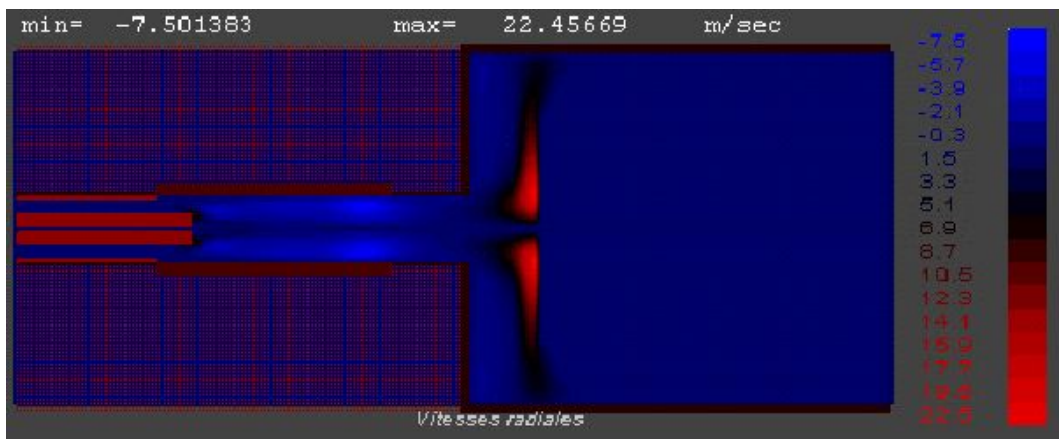


Fig. 3.6: Profil des vitesses suivant l'axe vertical à l'intérieur de la torche plasma.

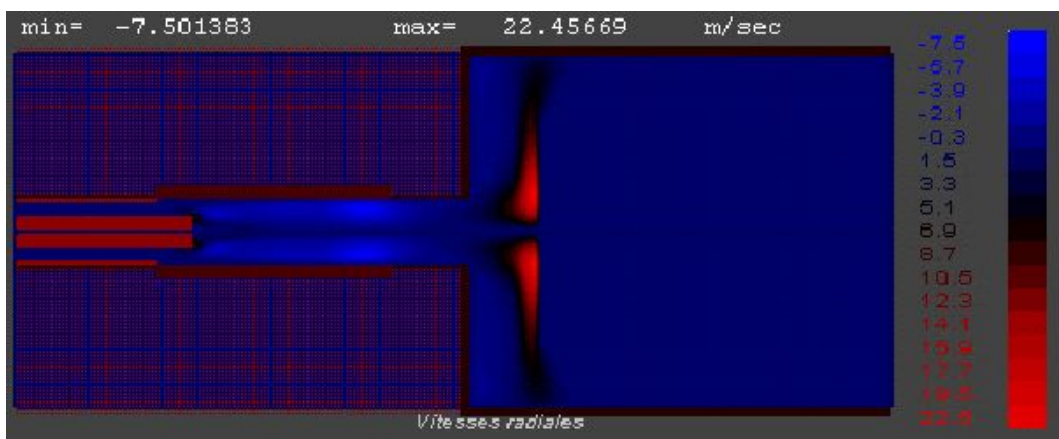


Fig. 3.7: Profil des vitesses suivant l'axe horizontal à l'intérieur de la torche plasma.

3.2.1 Le creuset froid

Principe de fonctionnement

Le creuset froid est utilisé pour le chauffage à induction des matériaux conducteurs d'électricité. Il présente l'avantage d'éviter le contact direct avec la charge que l'on chauffe et par conséquent de réduire la pollution. Le creuset froid est constitué de « secteurs » en cuivre isolés les uns aux autres. Du fait de cette isolation les courants induits se bouclent à la surface de chaque secteur. On obtient ainsi sur la face interne de chaque secteur une image du courant parcourant l'inducteur. Tout se passe alors à peu près comme si le creuset, bien que métallique, était « transparent » au champ électromagnétique. Les secteurs sont refroidis par circulation d'eau. Leur nombre peut varier en fonction de sa capacité et de la fréquence de chauffage.

La distribution des courants, que ce soit à l'intérieur de l'inducteur, des secteurs du creuset ou de la charge, est contrôlée par l'épaisseur de peau. L'épaisseur de peau dépend de la conductivité électrique du matériau :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \cdot \omega \cdot \sigma}} \quad (3.9)$$

– $\omega = 2\pi \cdot f$

Les courants induits qui se développent à l'intérieur du matériau sont à l'origine d'un chauffage par effet Joule. Soit R le rayon de la charge :

- Si $\delta \succ R$, les densités de courant induit n'ont pas d'effet sur le matériau, la charge est transparente au champ magnétique. C'est le cas quand le matériau est faiblement conducteur ou quand la fréquence est inadaptée.
- Si $\delta \prec R$, la puissance Joule est concentrée en périphérie de la charge. Elle est à l'origine du chauffage et de la fusion de la charge. Par ailleurs, les courants induits dans la charge créent, grâce aux forces de Laplace, d'une part des pressions électromagnétiques à la surface de la charge et d'autre part le brassage de la charge.

Le creuset froid utilisé compte entre 8 et 24 secteurs. Sa capacité varie entre 3 kg (diamètre 120 mm) et 10 kg (diamètre 200 mm). La fréquence dans l'inducteur varie entre 7 kHz et 12 kHz en fonction de la dimension du creuset et de la quantité de silicium qui s'y trouve. La valeur de la fréquence conditionne la force de brassage de la phase liquide pendant le traitement. La puissance injectée au creuset varie entre 50 et 110 kW.

3.2.2 Le distributeur de poudres

Il sert à alimenter le creuset lorsque le niveau initial de la charge baisse. En effet, au cours de la fusion, le niveau de la charge baisse (à cause notamment de la densité du silicium liquide) et il est nécessaire de compléter le remplissage du creuset par un apport de silicium sous forme de poudre.

3.3 Protocole expérimental

Le procédé comporte plusieurs étapes :

3.3.1 Allumage du plasma et fusion de la charge

L'allumage du plasma se fait à basse pression (10 à 50 Pa), dès que celle-ci remonte jusqu'à la pression atmosphérique, le générateur plasma est réglée sur ses paramètres de fonctionnement optimaux : 7.5 kV pour la tension et 4 A pour le courant. L'épaisseur de peau dans le silicium étant d'environ 150 mm à la température ambiante, celui-ci ne peut pas être fondu par le chauffage à induction du creuset. C'est donc l'énergie provenant du plasma qui permet de faire fondre localement une partie de la charge. Ce n'est que lorsque le volume fondu à la surface est suffisant que le couplage avec l'inducteur du creuset peut se faire ; l'épaisseur de peau du silicium liquide étant d'environ 5 mm. A partir de ce moment, la fusion complète de la charge commence.

3.3.2 Rechargement

Quand le couplage entre la charge et l'inducteur MF est établi, la fusion se fait rapidement et le niveau du silicium liquide baisse. Le rechargement permet de compenser cette baisse qui est due au fait que la densité apparente de la poudre de remplissage est de l'ordre de 1,4 (au lieu de 2,3 pour le silicium massif) et que la densité du silicium à l'état liquide est plus élevée (2,6).

3.3.3 Traitement de la charge

Elle intervient quand la fusion de la charge est complète et que le niveau de celle-ci est suffisant (environ 1cm au dessus du creuset). L'oxygène et l'hydrogène sont injectés à travers le tube axial respectivement à des débits de 0.5 et 2.5 l/min. Le temps et l'efficacité de la purification sont contrôlés par l'analyse des gaz de sortie par ICP-OES .

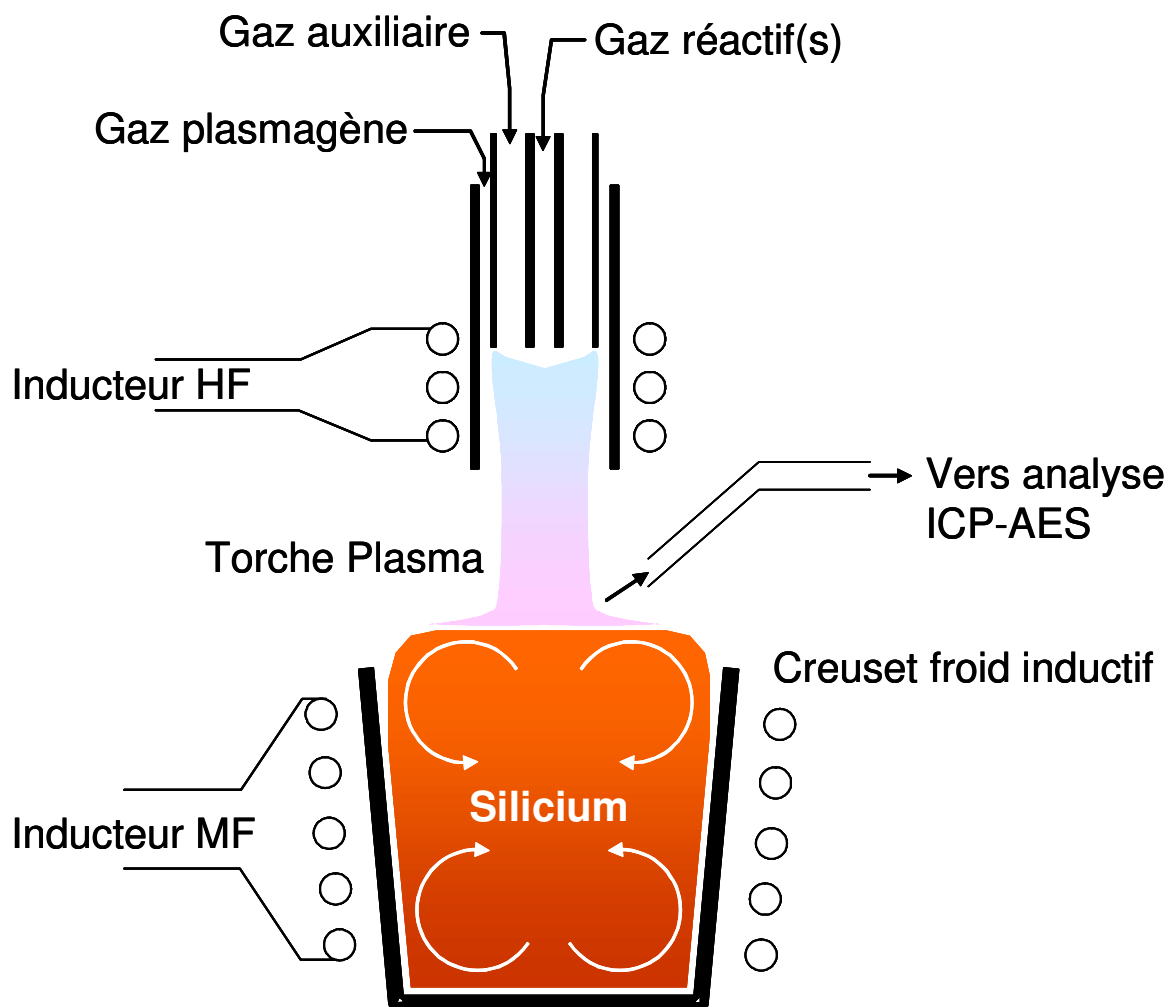


Fig. 3.8: Vue schématique de l'installation de purification.

Chapitre 4

Les matériaux de départ : caractéristiques physico-chimiques et traitement envisagé

Au cours de ce travail le procédé de purification par plasma a été étudié sur deux types de matériaux : du silicium métallurgique amélioré et des rejets de la filière photovoltaïque.

4.1 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux de départ

4.1.1 Le silicium métallurgique amélioré (UMG-Si)

Le silicium métallurgique (MG-Si) provient de la réduction du quartz, sa teneur est d'environ 98%. Il est ensuite transformé en silicium métallurgique amélioré (UMG-Si) (figure 4.1). La teneur du matériau obtenu est d'environ 99,8%. Cette dernière transformation s'effectue par ségrégation chimique ou en utilisant un laitier. Elle a pour but de réduire certains éléments tels que le fer, l'aluminium ou le calcium présents en quantité importante dans le matériau métallurgique (Tableau 4.1). Ces éléments peuvent former des alliages stables (Ferro-silicium par exemple) qui sont plus difficiles à extraire par la suite et qui sont nuisibles aux propriétés photovoltaïques du matériau que l'on souhaite obtenir. La ségrégation n'élimine pas complètement ces polluants, leur concentration demeure supérieure à plusieurs dizaines de ppm. Elle est de plus inefficace sur certains éléments critiques tels que le bore et le phosphore. Notre procédé de purification par plasma permet donc de réduire le bore à un taux compatible avec l'utilisation du matériau dans l'industrie photovoltaïque.

	C	O	B	Al	Ca	Fe	P	Ti
MG		4900	130	1660		1900	17	105
UMG	200		13	130	30-70	370		< 10

Tab. 4.1: Tableau récapitulatif de la concentration des différentes impuretés.

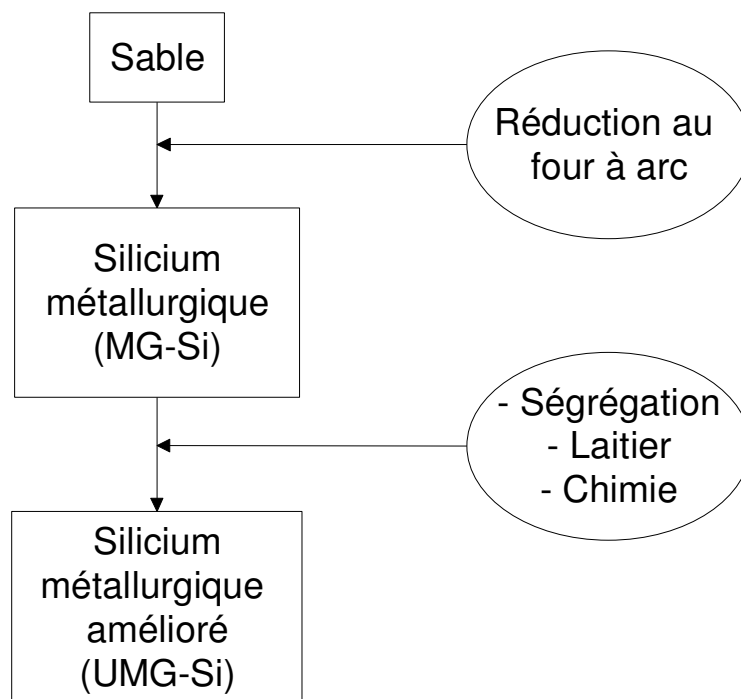


Fig. 4.1: Production du silicium métallurgique amélioré.

Ce projet a pour but de produire du matériau de silicium de qualité solaire à partir de silicium métallurgique amélioré produit par la société INVENSIL. L'objectif est à terme d'arriver à mettre en place un procédé transposable à l'échelle industrielle et susceptible de produire des quantités importantes de silicium multicristallin en intégrant purification et cristallisation.

4.1.2 Les rejets de la filière photovoltaïque

Le sciage des plaquettes servant à la fabrication des cellules solaires génère beaucoup de déchets (figure 4.2). L'opération s'effectue au moyen de scies à fils en utilisant des grains abrasifs de SiC. Le polyéthylène glycol (PEG) sert de liquide porteur pour l'abrasif et de liquide de refroidissement des scies. Les rejets issus de la coupe (slurry) comporte donc principalement des poudres de silicium, des particules de SiC, du fer provenant de l'usure des fils et du PEG. L'opération de découpe provoque la fragmentation de certains grains de SiC et donne naissance à deux distributions de grains : les petits (taille $< 1 \mu.m$) et les gros ($< 10 \mu.m$).

Les gros grains de SiC sont recyclés pour être réutilisés car leur coût est important, en revanche ce traitement ne permet pas d'extraire les petits grains qui du reste ne présentent pas d'intérêt car ils ne peuvent pas être réutilisés dans des opérations de découpe. Au cours du recyclage des abrasifs, une grande partie de PEG est également extraite. Le matériau résultant (Sludge) est une boue pulvérulente composée principalement de poudre de silicium, de grains de SiC (en grande partie de petits grains) et de reste de PEG.

Par ailleurs la séparation entre poudre de silicium et petits grains de SiC est extrêmement difficile car ils sont de même dimension.

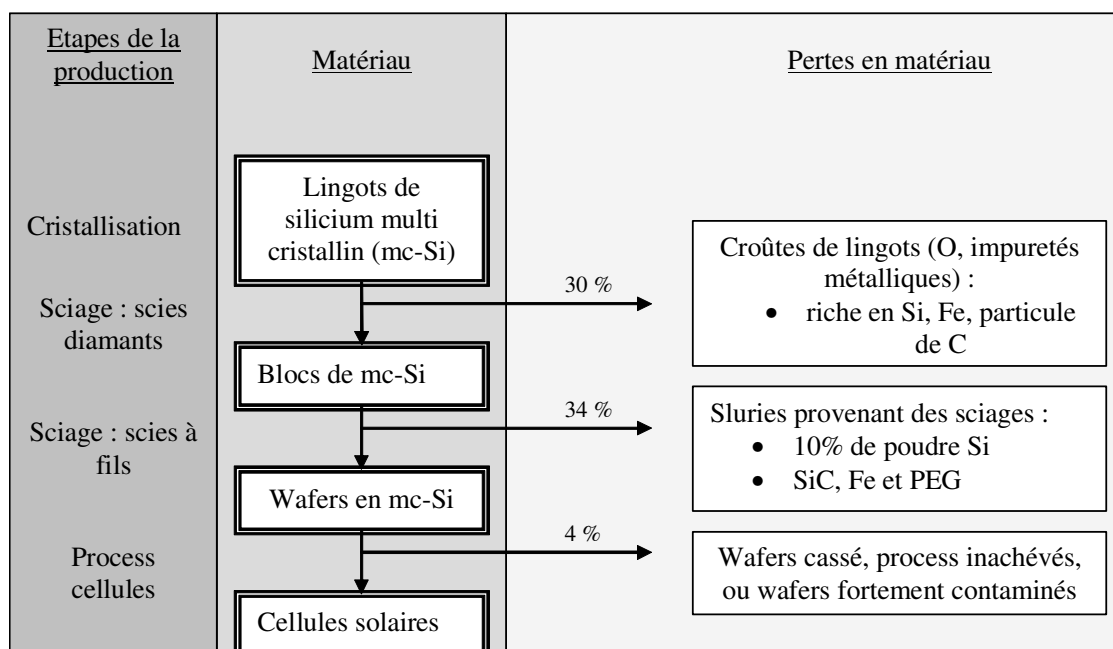


Fig. 4.2: Pertes de la filière silicium cristallin.

Le recyclage des rejets de silicium s'inscrit dans le cadre d'un projet Européen : le projet ReSiCLE. Les sciures représentent 34% du matériau pur qui entre dans les chaînes

de production des plaquettes. Le projet Européen RE-Si-CLE a pour but de mettre en place un procédé permettant de récupérer plus de 70% du silicium contenu dans les rejets. Le matériau obtenu doit répondre aux normes de l'industrie photovoltaïque et doit servir à la fabrication des plaquettes. Le projet s'articule autour de trois phases principales :

- La séparation des poudres de silicium du slurry
- le conditionnement des poudres obtenues par compactage en vue du traitement par plasma,
- la purification des poudres par plasma pour obtenir un matériau répondant aux normes de l'industrie photovoltaïque.

Actuellement la quantité de déchets rejetés est de l'ordre de 36 tonnes, dont 8 à 10 de silicium, par MW_c produit. Ce projet devrait permettre de réduire cette quantité à 5 tonnes par MW_c . Par ailleurs, pour garantir la compétitivité du silicium obtenu, son coût doit être inférieur à 20 €/kg.

Les articulations du travail

La première partie du travail consiste à étudier la faisabilité du projet, grâce à un travail à l'échelle du laboratoire. Le projet regroupe plusieurs partenaires qui interviennent chacun à une étape bien précise :

- La société Orgasynth coordonne le projet. Elle s'occupe également du conditionnement du silicium extrait du matériau initial,
- la société suisse HCT est chargée de séparer le silicium des autres composants du matériau,
- le laboratoire EPM s'occupe de la purification du silicium,
- la société norvégienne Scanwafer intervient dans la mise en place d'une installation pilote du procédé et dans la fabrication des lingots de test,
- et enfin, la société Photowatt est chargée de la caractérisation et de l'évaluation finale du matériau.

Au cours de chaque étape, le matériau subit donc des évolutions du fait de multiples traitements (figure 4.2). Deux types d'objectifs sont donc visés :

Objectifs techniques

Ce sont :

- La séparation du silicium du reste du slurry grâce à une combinaison entre un traitement mécanique et un traitement chimique. Ces traitements entraînent également l'élimination du fer et permettent d'obtenir un silicium riche en oxygène et en carbone à des concentrations inférieures à 1%. L'étude de faisabilité de ce procédé doit conduire à la mise en place d'un prototype et démontrer un rendement de recyclage supérieur à 80% à un coût inférieur à 10 €/kg,
- le conditionnement des poudres de silicium par compactage pour produire des granulés de 5 mm de diamètre en vue du traitement par plasma. Le coût total du matériau résultant ne doit pas dépasser 4 €/kg,
- la purification par plasma pour réduire le taux des impuretés à des niveaux compatibles avec son utilisation dans l'industrie photovoltaïque. Il s'agit du carbone provenant principalement du SiC et des huiles de coupe, de l'oxygène, du fer provenant des fils de sciage et de certains métaux tels le cuivre, le zinc. Le niveau des

impuretés non métalliques doit être inférieur à 10 ppm et celui des impuretés métallique à 1ppm. Ce dernier résultat doit être obtenu au moyen de ségrégations. Le rendement du procédé doit être voisin de 95% et le coût du matériau purifié doit être inférieur à 8 €/kg,

- l'intégration de toutes ces techniques dans un procédé unique avec pour objectif des rendements de l'ordre de 75% et un matériau dont le coût ne doit pas dépasser 20 €/kg,
- la fabrication de cellules solaires ayant un rendement d'environ 15% à partir du matériau recyclé,
- la réduction des rejets industriels issus du découpage des plaquettes,
- la mise en place d'une base de données en vue de créer une norme industrielle pour la gestion des rejets de silicium.

Objectifs scientifiques

Ils ont pour but de contrôler et d'optimiser le procédé. Il s'agit :

- D'analyser la composition et de la granulométrie des rejets,
- de comprendre les interactions physiques et chimiques lors de la séparation des différents composants des rejets,
- de comprendre le processus d'élimination des impuretés non métalliques dans le plasma,
- d'assurer le suivi du procédé et la qualité du matériau,
- de définir par modélisation le niveau d'impuretés tolérable à la fois dans le wafer et dans la cellule solaire.

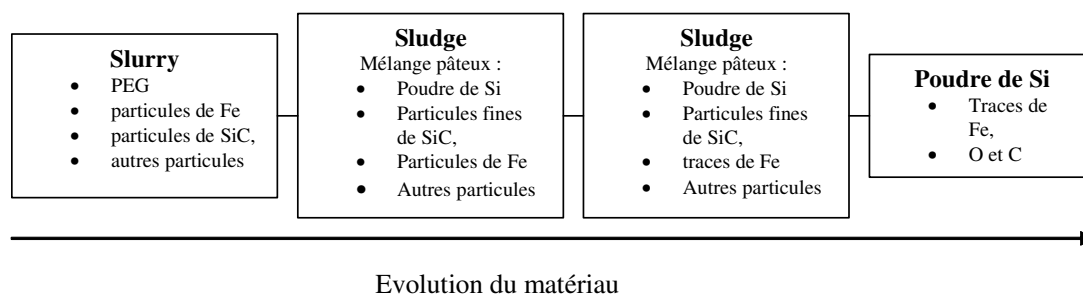


Fig. 4.3: Évolution du matériau des rejets jusqu'à la poudre de silicium.

4.1.3 Les spécificités de chaque projet

Le matériau UMG

Dans la purification du silicium métallurgique, les polluants les plus critiques sont le bore et le phosphore. Ce sont en effet ceux dont l'élimination est la plus délicate.

4.1.4 Les spécificités du matériau ReSiCle

Le Tableau 4.2 montre que ce matériau contient des quantités importantes de carbone (provenant du SiC), du fer et du phosphore. Les slurries puis le sludge ne contiennent pas

	ppm (massique)	ppm (atomique)	cm^{-3}
Fe	369	170	$9.3e^{+18}$
Al	132	140	$6.9e^{+18}$
Ca	< 10	< 7	< $35e^{+16}$
Ti	< 10		
P	246	220	$1.1e^{+19}$
B	13	35	$1.7e^{+18}$
C	200	470	$2.3e^{+18}$

Tab. 4.2: Concentration en impuretés dans un échantillon typique de matériau métallurgique.

de phosphore au départ, ce dernier survient à la suite du traitement destiné à éliminer le fer, basé sur une attaque à l'acide phosphorique.

L'élimination du fer

Plusieurs traitements ont été mis en place pour réduire le taux de fer dans le matériau.

Le traitement magnétique : L'idée de l'utilisation d'une technique basée sur l'usage de champ magnétique a été suggérée par la société Photowatt, partenaire du projet. Le fer est ferromagnétique, l'utilisation d'un système d'électroaimants à l'intérieur duquel seraient introduit les slurries peut permettre d'extraire les particules de fer. Les résultats obtenus après 4 cycles de traitement montrent que les rejets contiennent un taux important de fer, mais aussi de silicium et de carbone. La distribution de la taille des particules est sensiblement la même que dans un échantillon non traité.

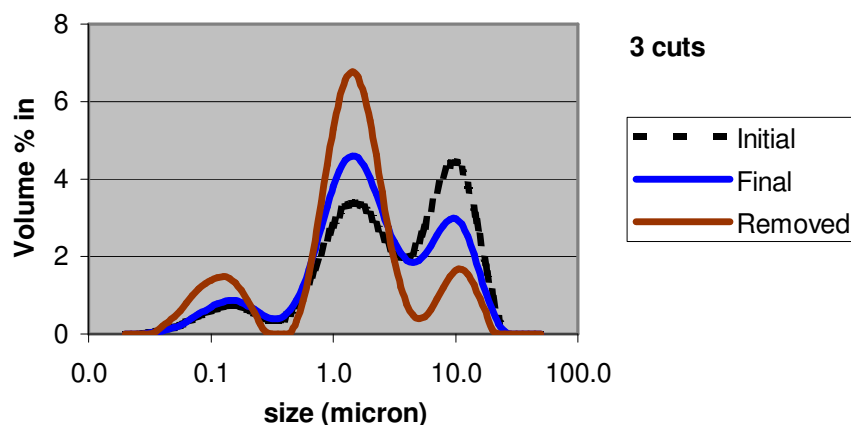


Fig. 4.4: Distribution de la taille des particules après trois cycles de séparation par le système électromagnétique (source Photowatt).

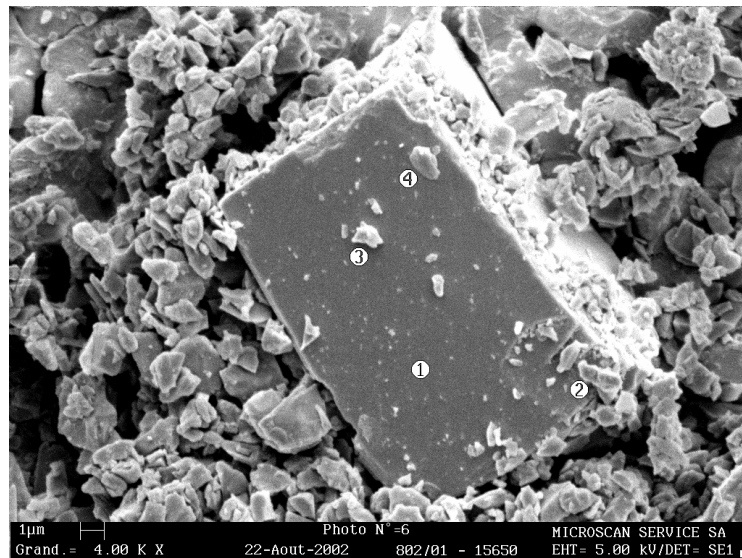


Fig. 4.5: Photo de l'échantillon observée par SEM. On observe bien un adhérence des petites particules telle que le fer, sur les plus grandes (SiC) [Source HCT].

Sans modifications du système, cette technique de séparation est inefficace. La photo d'une observation par SEM (figure 4.5) montre qu'il y a adhérence entre les particules de fer, les particules très fines de silicium et des grains de SiC. Par conséquent, une telle élimination du fer entraîne une perte importante de silicium.

Échantillon	Si(%)	Fe	$C_{mineral}$	$C_{organique}$	H	O
1	25.2	26.1	30.9	23.4	3	1.6
2	11.9	41.3	29.2	24.9	3.5	2.4
3	11.3	24.1	29.4	29.2	4.4	2.6
4	46	9.7		25.9	4.2	1.6

Tab. 4.3: Résultats des analyses effectuées sur les rejets obtenus après 4 cycles de traitement selon la technique électromagnétique.

Le traitement H_3PO_4 pour l'élimination du fer : La recherche de techniques plus efficaces pour l'élimination du fer a conduit à l'utilisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Le traitement d'un échantillon s'effectue comme suit :

- Dilution dans de l'eau et agitation,
- addition de H_3PO_4 (75% de concentration) et agitation pendant environ 12 heures,
- centrifugation,
- séparation liquide/solide,
- dilution des particules solides dans l'eau et dans H_3PO_4 et agitation,
- centrifugation,
- séparation liquide/solide,
- dilution dans l'eau et agitation,
- dernière centrifugation,
- séparation liquide/solide,
- séchage du matériau final.

Le contrôle du procédé se fait en contrôlant régulièrement le PH du milieu. Le matériau final présente un PH neutre. La première dilution s'accompagne de la formation de mousse. Celle-ci pourrait être due à l'oxydation de petites particules ou à la libération de H_2 . L'addition de H_3PO_4 est caractérisée par une petite réaction exothermique qui fait monter la température d'un degré. Les derniers résultats obtenus ont permis de réduire efficacement le taux de fer.

Si(%)	Fe(ppm)	P(ppm)	C_{tot} (%)	O(%)	C_{org} (%)	H(%)
81.7	990	370	10.7	9.7	1.5	0.25

Tab. 4.4: Résultats de l'analyse d'un échantillon typique après le traitement H_3PO_4 .

Le problème spécifique du SiC

L'analyse granulométrique du matériau montre que la taille des particules aussi bien de Si que de SiC s'échelonne entre 0.1 et environ 30 $\mu.m$ (figure 4.6). Ces particules peuvent être séparées en deux groupes : le premier contient les gros grains de SiC et le second un mélange Si et SiC de faibles dimensions. Cette distribution rend extrêmement difficile

leur séparation par centrifugation et introduit un nouvel obstacle dans le projet. En effet, malgré le travail effectué par la société HCT partenaire du projet, pour réduire le taux de SiC, celui-ci demeure à environ 30%, soit 30 fois plus que la quantité prévue dans la première phase de purification lors de la définition du projet. Leur procédé est efficace sur les gros grains de SiC et non sur les plus petits. En effet, la vitesse de sédimentation d'une particule dépend de sa densité, de son diamètre, de la densité et de la viscosité du milieu ainsi que de la force centrifuge appliquée. Les grosses particules développent des vitesses de sédimentation très importantes et sont facilement séparées (figure 4.7). Quant aux plus petites particules de SiC, il existe dans le matériau, des particules de Si qui peuvent développer les mêmes vitesses de sédimentation. Par conséquent les enlever revient également à perdre du silicium. Cette situation est critique à double titre :

- Les temps de traitements peuvent être considérablement allongés, sans garanties sur les rendements,
- une quantité importante de SiC dans le matériau final peut provoquer la cassure des fils lors de la phase de sciage des lingots.

Plusieurs traitements ont donc été testés en vue de réduire cette quantité de manière à assurer la viabilité du projet.

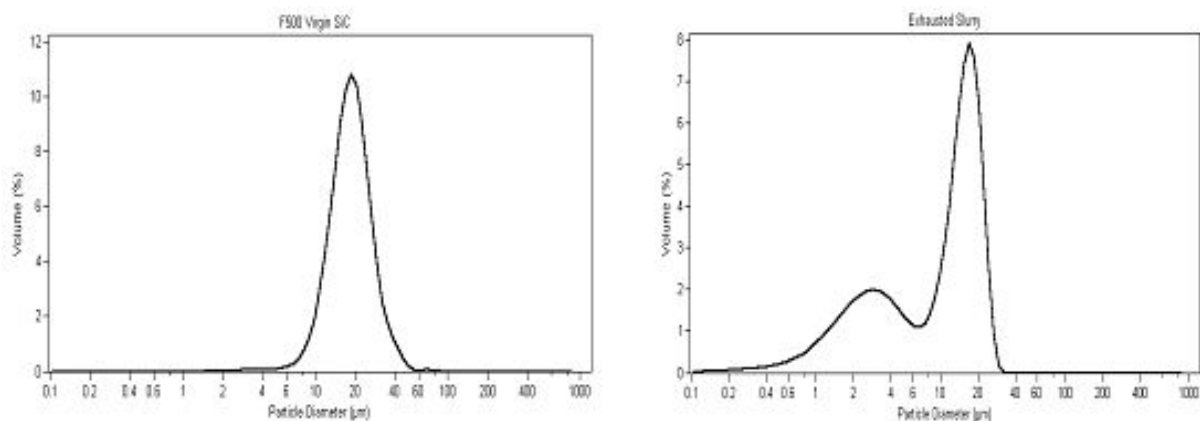


Fig. 4.6: *A gauche : distribution granulométrique typique des particules de SiC dans un slurry neuf. A gauche : slurry après usage.*

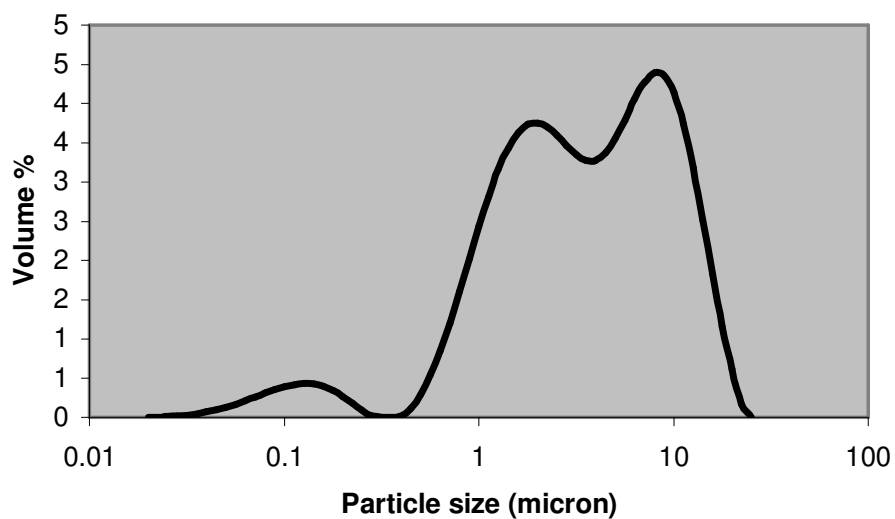


Fig. 4.7: *Distribution de la granulométrie des particules dans un échantillon de sludge obtenu après le traitement de centrifugation.*

4.1.5 Conclusion

Le travail sur le matériau UMG consiste à volatiliser le bore. Il est similaire à celui effectué dans le cadre du projet ARTIST et bénéficie de ce savoir faire. Des améliorations ont toutefois été effectuées sur le dispositif expérimental pour réduire les pertes thermiques entre le creuset et la charge et améliorer le brassage électromagnétique. La démarche sur le matériau ReSiCLe est différente :

- La nature initiale du matériau (sludge) a entraîné la mise en place d'une phase préparatoire du matériau afin d'optimiser son traitement par plasma : la pré fusion,
- Le matériau obtenu après pré fusion a ensuite été soumis à un traitement par plasma. Les résultats de ce traitement montrent qu'il est indispensable de travailler à des températures plus élevées tout en contrôlant le flux des gaz qui se forment pendant le processus. Ce sont ses gaz et en particulier le SiO qui sont responsables de la transformation du matériau. Ce travail est traité dans la dernière partie du chapitre V qui aborde les autres procédés envisagés dans le traitement du matériau.
- Auparavant, les traitements effectués sur les sludges en vue d'extraire le SiC, quoique inefficace permettent de sécher le matériau et de le transformer en poudre. Ce nouveau matériau a donc été traité par plasma. Parallèlement, d'autres traitements ont été effectués sur un matériau témoin (Si + SiC en poudre) de composition connue afin de montrer qu'il est possible d'extraire le SiC du matériau, et pour fixer une concentration maximale de SiC acceptable pour garantir la rentabilité du procédé. Enfin, les lavages acides effectués pour extraire le fer des sludges ont entraînés l'introduction de phosphore. D'autres lavages à l'acide chlorhydrique et à l'ammoniaque ont été faits pour extraire ce phosphore.

4.2 Modélisation thermodynamique des traitements chimiques par plasma

4.2.1 Généralités sur les simulations à l'équilibre thermodynamique

Pendant la phase de purification du matériau, les réactions chimiques conduisant à la volatilisation des polluants contenus dans le silicium à l'aide du plasma se produisent dans un système ouvert. Les gaz réactifs introduits sont évacués au fur et à mesure de l'enceinte et le gaz à la surface est sans cesse renouvelé. Les différentes réactions qui se produisent dans l'enceinte sont irréversibles puisque les produits de réaction sont régulièrement éliminés. Il n'y a pas d'équilibre chimique. Les calculs thermodynamique d'équilibres chimiques décrivent quant à eux des réactions ayant lieu dans des systèmes fermés. Dans ce cas les réactions sont réversibles. Néanmoins les résultats obtenus sont tout à fait transposables à des systèmes dynamiques. Ces calculs thermodynamiques sont indispensables. Ils donnent l'état d'un système chimique à l'équilibre. Ils permettent d'avoir le résultat final d'une réaction même s'il n'y a pas d'indications sur sa cinétique. Ils révèlent en outre toutes les réactions chimiques présentes à l'équilibre ainsi que la température de formation des différentes espèces.

Les codes de calcul thermodynamique donnent un résultat global. Dans un premier temps, il est utile pour mieux comprendre le comportement chimique du matériau, de

séparer l'étude du traitement des différentes impuretés. Les simulations de traitement chimique sur le matériau ReSiCLe ont donc été faites en trois phases, la première phase étudie le traitement du carbure de silicium seul en présence d'oxygène, puis d'oxygène et d'argon, notamment pour voir l'influence de l'effet de dilution apporté par l'argon. Elle permet notamment de savoir s'il est possible réduire le SiC et dans quelle condition, et aussi s'il est possible de récupérer une partie du silicium contenu dans ce SiC. L'utilisation d'une atmosphère inerte pour le traitement des polluants est indispensable. Elle permet de baisser leur pression de vapeur saturante et par conséquent de déclencher de façon prématurée certaines réactions chimiques qui en milieu ambiant se produisent à plus haute température. L'effet de l'argon sur le traitement de SiO_2 est traité dans la seconde partie. Enfin la dernière partie est consacrée à l'étude du système SiC-SiO₂ dans des proportions similaires à celles du matériau et dans des conditions proches de celles de l'expérience.

4.2.2 Le logiciel

Pour ces calculs, on utilise le logiciel thermochimique TTherm. Il a été développé au laboratoire SCPTS de l'université de Limoges, et utilise comme principe la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Il est muni d'une base de données qui répertorie environ 2000 espèces chimiques en phase gazeuses, liquides ou solides. Cette donnée est accessible à l'utilisateur qui constitue le système initial de son choix dont il peut suivre l'équilibre chimique final en fonction de la température ou de la pression. Ce logiciel permet également de calculer les propriétés de transports (viscosité, conductivité thermique, etc.).

Nous l'avons utilisé pour déterminer les conditions les plus favorables (température, pression, débit et concentration des gaz réactifs) à l'élimination des polluants contenus dans le matériau. Il permet en outre de connaître toutes les espèces chimiques qui se forment surtout ceux à base des polluants qui nous intéressent, le bore pour le matériau UMG ; et le carbone et l'oxygène pour le matériau ReSiCLe.

Les quantités initiales des espèces chimiques du système sont introduites de façon arbitraire mais tout en respectant le sens des équilibres. C'est-à-dire que si dans mon système réel une espèce donnée est plus importante qu'une autre, cette contrainte doit être prise en compte.

4.2.3 Matériau UMG

Les impuretés à éliminer sont celles qui ne ségrègent pas ou ségrègent mal : le calcium, l'aluminium, le carbone, le bore et le phosphore. Le travail effectué durant ce projet montre que le traitement de purification ne donne pas de résultats satisfaisants sur le phosphore. Par contre les calculs thermodynamique montrent que l'élimination du bore peut se faire sous forme de BOH, BH₂ et de BH. Les radicaux O et H peuvent être apportés en utilisant un mélange gazeux composé d'hydrogène et d'oxygène comme gaz réactif. L'ajout d'hydrogène permet par ailleurs d'améliorer les échanges thermiques entre le plasma et le silicium liquide. L'utilisation de vapeur d'eau peut également convenir.

Le bore est donc volatilisé à l'aide du plasma en présence d'un mélange oxygène hydrogène sous forme de BOH principalement et de BO et BH₂. A 1850K BOH est 10 fois plus volatil que BO (figure 4.8), c'est pourquoi la volatilisation du bore nécessite la présence simultanée de ces deux gaz ou celle de vapeur d'eau. En pratique, un taux élevé d'oxygène

lors du traitement entraîne souvent la formation d'une couche de silice à l'interface entre le plasma et le silicium liquide (figure 4.9). La présence de cette couche d'oxyde a pour conséquence de limiter les échanges thermiques entre le plasma et la charge. La volatilisation des impuretés est fonction du taux d'oxygène injecté jusqu'à une valeur seuil au delà de laquelle on observe la formation de cette couche d'oxyde. Le taux d'oxygène dépend du volume de la charge à traiter et du débit des autres gaz présents dans le plasma (gaz plasmagène, gaz auxiliaire et hydrogène éventuellement).

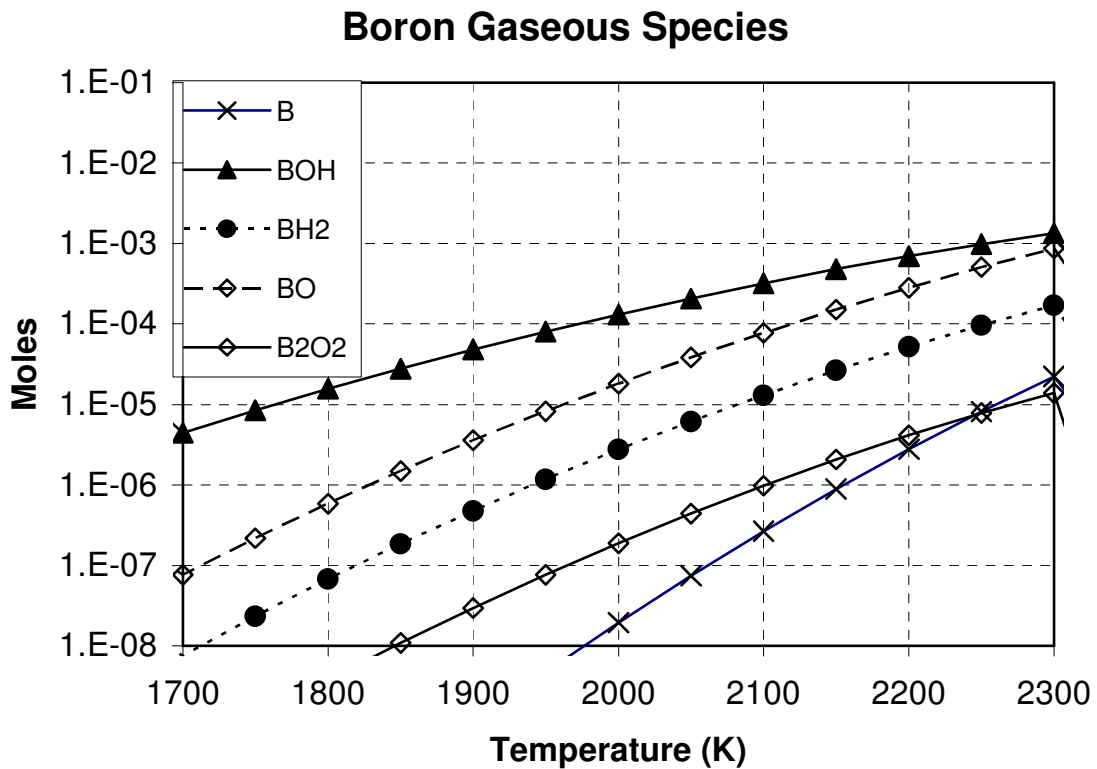


Fig. 4.8: Principales espèce chimiques formée lors du traitement du bore par la vapeur d'eau. Rapport B/Si = 10⁻⁴.

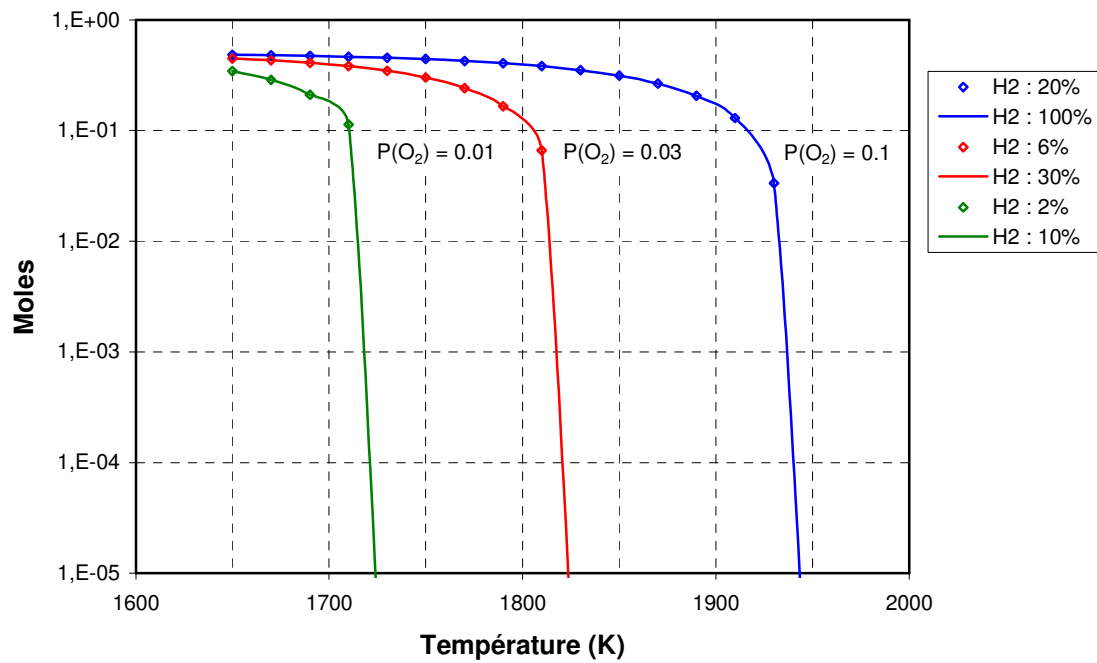


Fig. 4.9: Effet de la concentration d'oxygène sur l'apparition de la couche de silice. La quantité de silice formée augmente avec la quantité d'oxygène injectée.

4.2.4 Les calculs sur le matériau ReSiCLe

Les différentes réactions

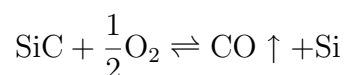
Les réactions ci-dessous sont susceptibles de se produire. Il s'agit pour certaines d'entre elles de réactions entre solides qui en théorie sont difficiles à se produire, mais qui en pratique sont tout à fait envisageable car il y coexistence de plusieurs phases dont les phases liquides et gazeuses :

- Le SiO_2 peut être réduit en dessous de 1900 K selon la réaction suivante :

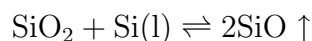


Le rendement de récupération du silicium ne dépasse pas les 33%, à cause de la production simultanée de monoxyde de silicium, mais aussi de la volatilisation du silicium.

- Le SiC peut être converti en Si entre 1900 K et 2400 K en présence d'oxygène :



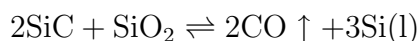
Certaines réactions peuvent avoir lieu en fonction de la composition globale du mélange et peuvent entraîner des pertes en silicium. Par exemple en présence d'un excès de SiO_2 , on a :



On peut également avoir la formation de carbure de silicium par réaction entre le silicium et le carbone organique contenu dans le PEG :



Enfin les pertes en silicium peuvent être accentuées si les sludges sont directement traités par plasma :



Les résultats des calculs

Afin de mieux apprécier l'effet du traitement du SiC, plusieurs cas ont été étudiés en fonction de la présence ou non de SiO_2 avec SiC. En effet chaque grain de silicium résultant du sciage est oxydé en surface. Il s'agit d'étudier l'influence que peut avoir cet oxyde sur le SiC lors du traitement.

Le traitement du SiC en présence d'oxygène

La nature et la concentration des espèces chimiques formées dépendent fortement de la température et du débit du gaz injecté. La figure 4.10 montre en particulier qu'à partir de 2450°K on commence à récupérer du silicium liquide. La quantité de silicium liquide récupérée augmente avec la température pour atteindre à 3000°K un maximum de 0.81 mole, soit 40% du silicium contenu dans le SiC de départ. Il s'agit en fait d'une réaction similaire à celle mise en œuvre dans la carbo réduction de la silice lors de la production du silicium métallurgique. Cette température de travail demeure toutefois irréaliste en pratique. Néanmoins à 2450°K, on récupère 0.18 mole de silicium, soit 9% du silicium contenu au départ dans le SiC. Lorsque la quantité d'oxygène injectée est voisine de la

concentration de SiC initiale (figure 4.11), la récupération de silicium liquide commence légèrement plus tard (2500 K contre 2450°K dans le cas précédent, mais elle devient importante à 2550 K avec 0.87 mole soit environ 44% du silicium initial contenu dans le SiC). Par contre les calculs effectués avec un excès d'oxygène montrent qu'à partir d'un certain seuil il est impossible de récupérer du silicium liquide. Pour 5 moles d'oxygène la récupération est encore possible, mais ce n'est plus le cas pour 10 moles : tout le silicium est perdu sous forme de SiO. Le carbone s'élimine principalement sous forme de monoxyde de carbone (CO) et s'accompagne d'une volatilisation du silicium sous forme de SiO (figure 4.12). On observe également la formation de CO₂, mais en très petite quantité, et de C₂Si un peu plus tardivement à 2225°K.

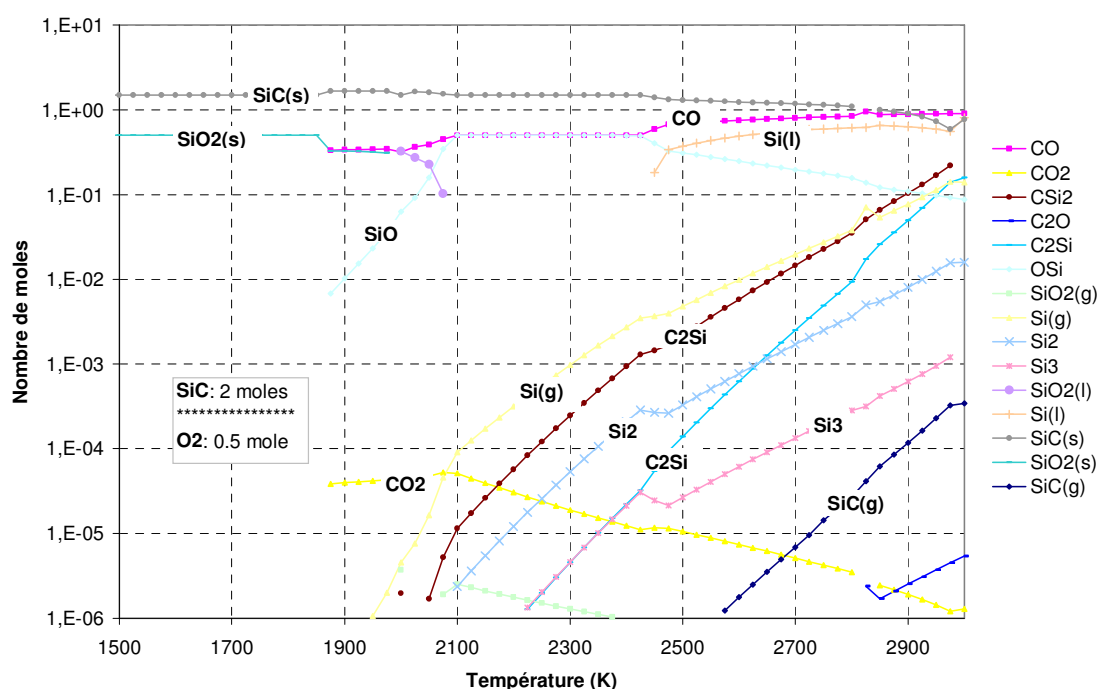


Fig. 4.10: Traitement de 2 moles de SiC en présence d'oxygène. Ce graphe récapitule toutes les espèces chimiques qui se forment à l'équilibre en fonction de la température.

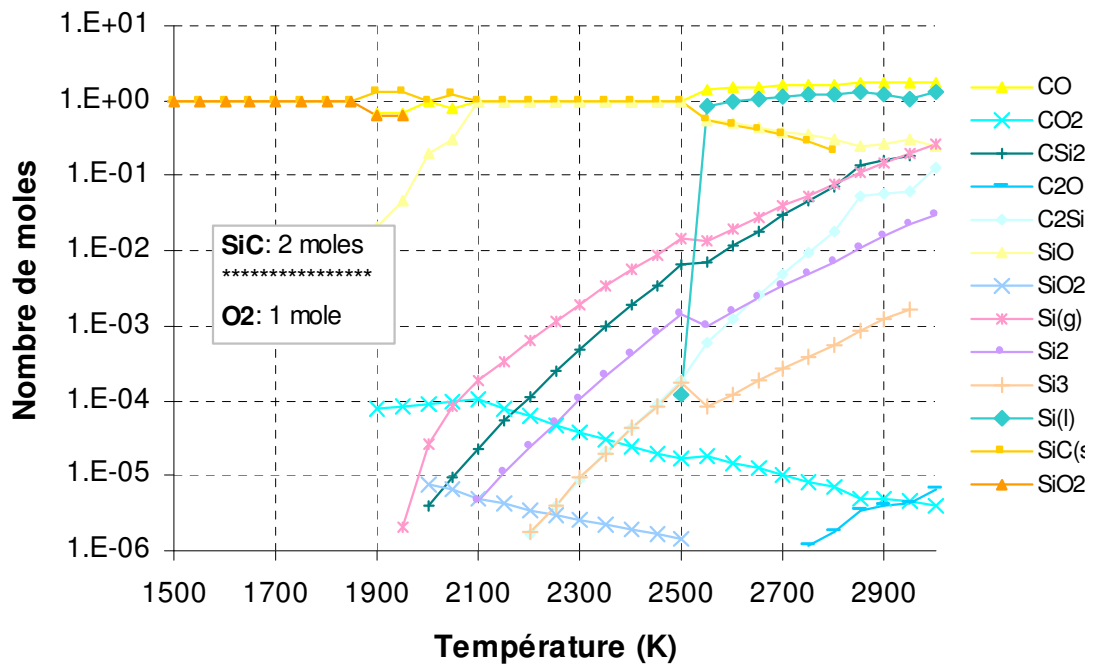


Fig. 4.11: Traitement de 2 moles de SiC en présence d'oxygène. Ce graphe récapitule toutes les espèces chimiques qui se forment à l'équilibre en fonction de la température.

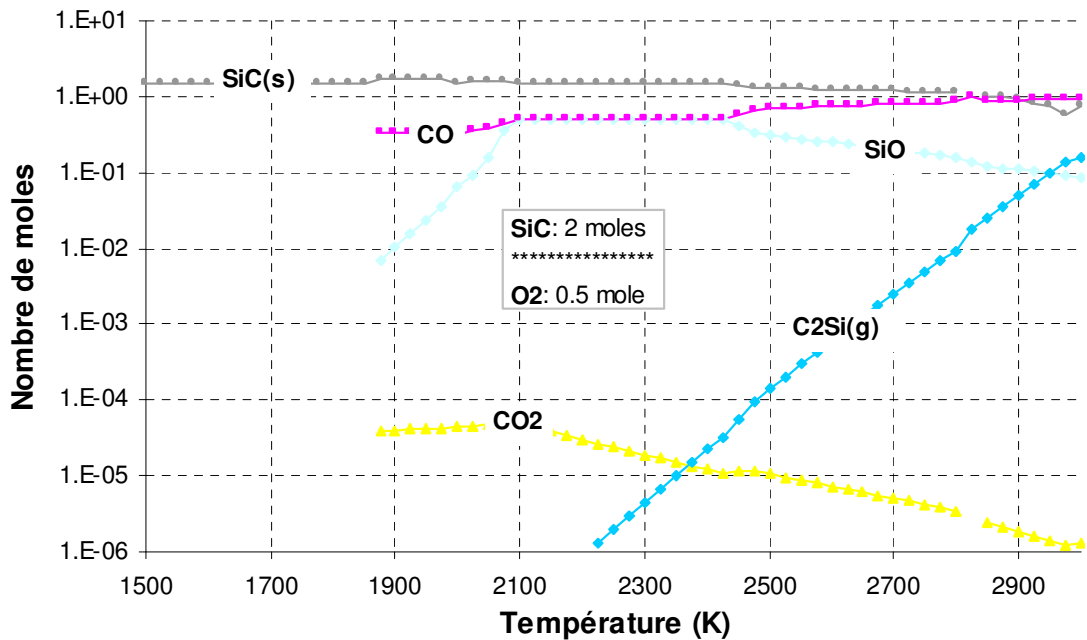


Fig. 4.12: L'élimination du carbone se fait sous forme de CO entraîne une volatilisation de silicium sous forme de SiO.

4.2.5 Traitement en mélange argon-oxygène

Lorsqu'on travaille sous argon, la formation de plusieurs espèces se fait beaucoup plus tôt pour un débit d'oxygène constant. Tout se passe en fait comme si on opérait à pression réduite. La formation de CO par exemple débute à 1100°K en présence d'argon contre 1875°K sans argon. Cela s'explique par l'effet de dilution apporté par l'argon. La récupération de silicium liquide commence plus tardivement (2600°K) et ne peut se faire que dans une plage de température comprise entre 2600 et 2800°K.

On observe par ailleurs très tôt la formation de SiO₂(solide). Celle-ci diminue au fur et à mesure que CO et SiO augmentent. Les graphes montrent que les pertes de silicium par volatilisation se font non seulement sous forme de SiO, mais aussi sous forme de Si(g), Si₂ et Si₃. Jusqu'à 1550°K (figure 4.12) il se forme plus de CO que de SiO (environ 1 mole de SiO pour 80 moles de CO), ce qui signifie que l'élimination de carbone n'occasionne pas de pertes importantes en silicium dans cette gamme de température. Entre 1850°K et 2400°K les deux proportions s'équilibrent, et au delà, la quantité de SiO formée décroît au profit de celle de CO. Ces rapports dépendent fortement du débit d'oxygène injecté.

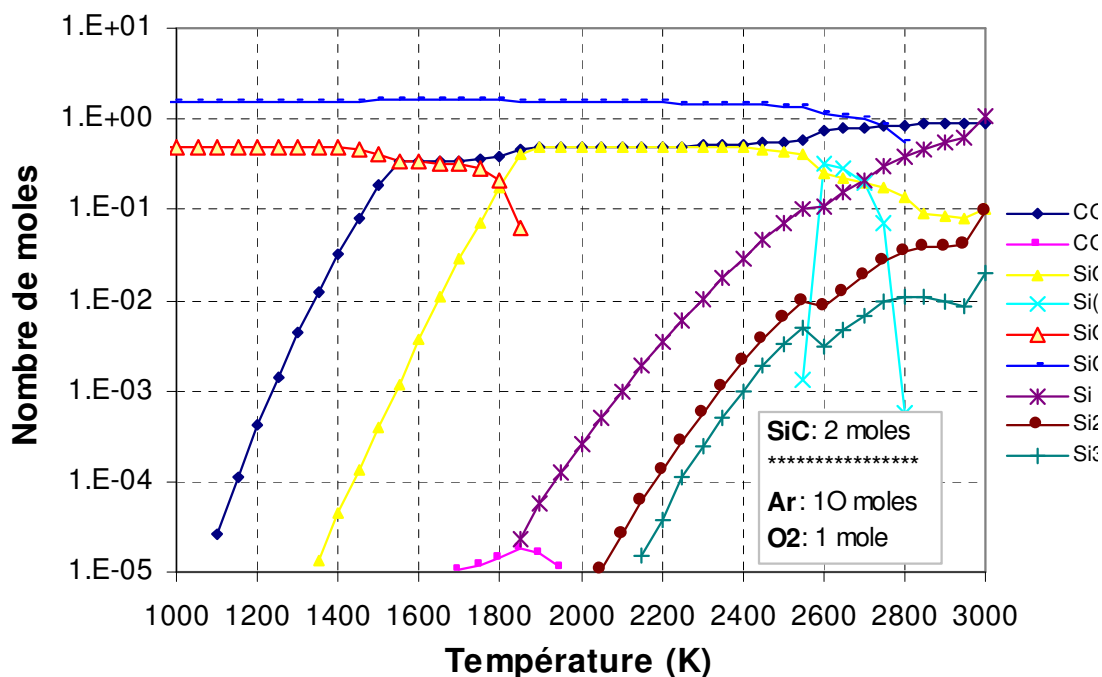


Fig. 4.13: Concentration des principales espèces en fonction de la température et en présence d'argon.

Décomposition de SiO₂

Le SiO₂ initial se transforme au fur et à mesure que la température augmente en deux autres formes cristallines. La formation de SiO commence à 1750°K, mais à 1900°K on observe également une évaporation sous forme de SiO₂ gazeux. Enfin il y a un dégagement important d'oxygène, presque dans les mêmes proportions que le SiO. Cet oxygène en excès pourrait servir à traiter le SiC.

En effet, un échantillon du matériau à traiter contient environ 2 moles de SiO_2 pour une mole de SiC . Comme nous l'avons vu précédemment, SiC peut être traité en utilisant de l'oxygène comme gaz réactif, une partie de cet oxygène pourrait provenir alors de la décomposition du SiO_2 (figure 4.14).

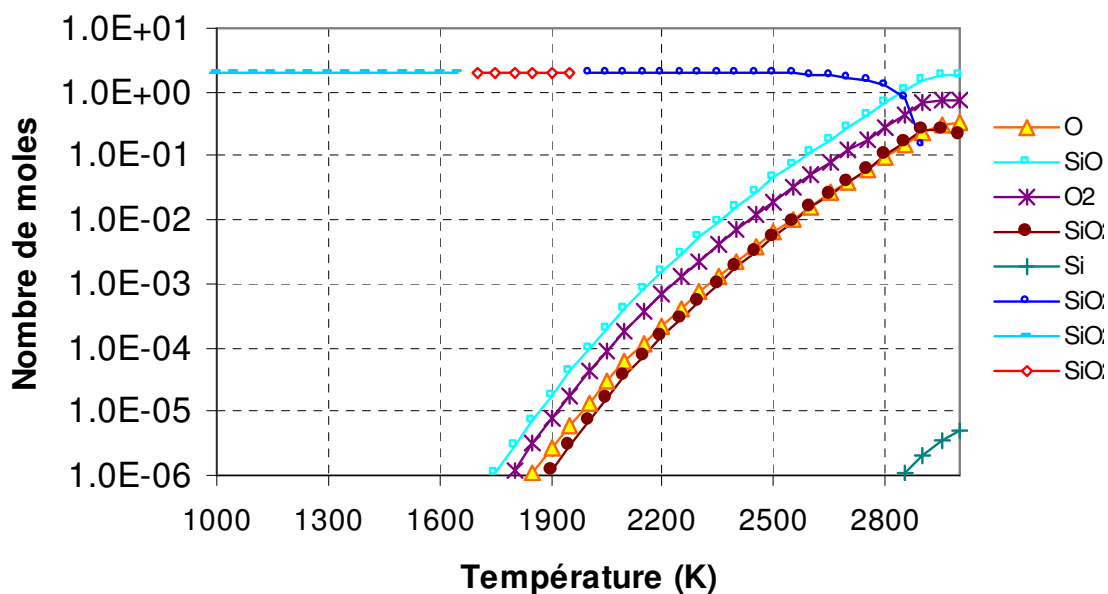


Fig. 4.14: Décomposition de 2 moles de SiO_2 en fonction de la température.

Traitement SiC-SiO_2 en présence d'argon.

La figure 4.16 donne les principales espèces chimiques qui se forment lors du traitement d'un mélange SiC-SiO_2 en présence d'argon. Ces espèces sont similaires à celles rencontrées dans le cadre du traitement du SiC par l'oxygène (figure 4.10), en particulier CO , et SiO . Toutefois, elles se forment à des températures plus basses (1200°K pour le SiO contre 1350°K dans le cas du traitement SiC seul). On constate également qu'il se forme du silicium liquide à des températures relativement basses (2250°K contre 2450°K dans le cas du SiC seul), au regard des conditions expérimentales.

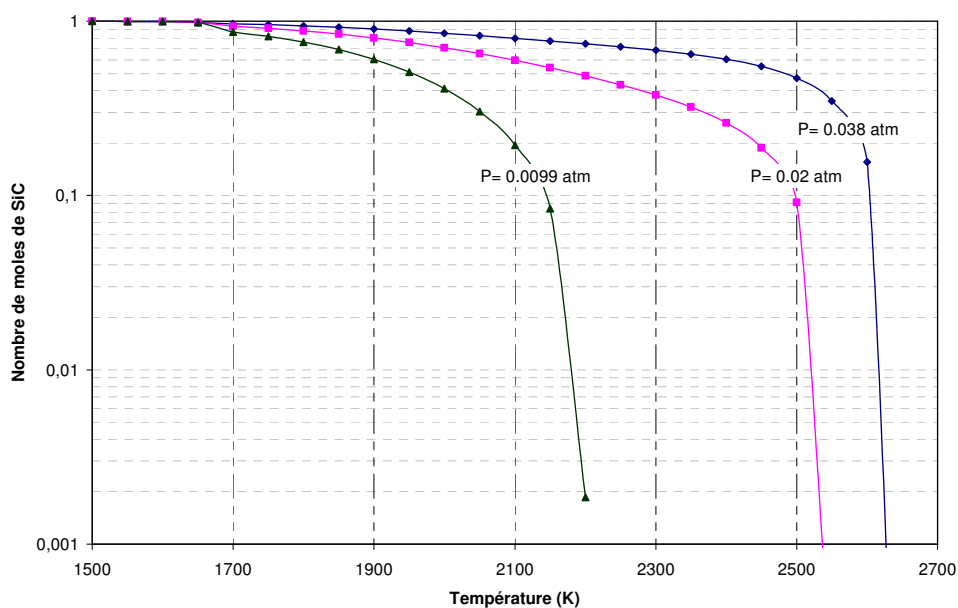


Fig. 4.15: Les différentes espèces formées lors d'un mélange SiC-SiO_2 en présence d'argon.

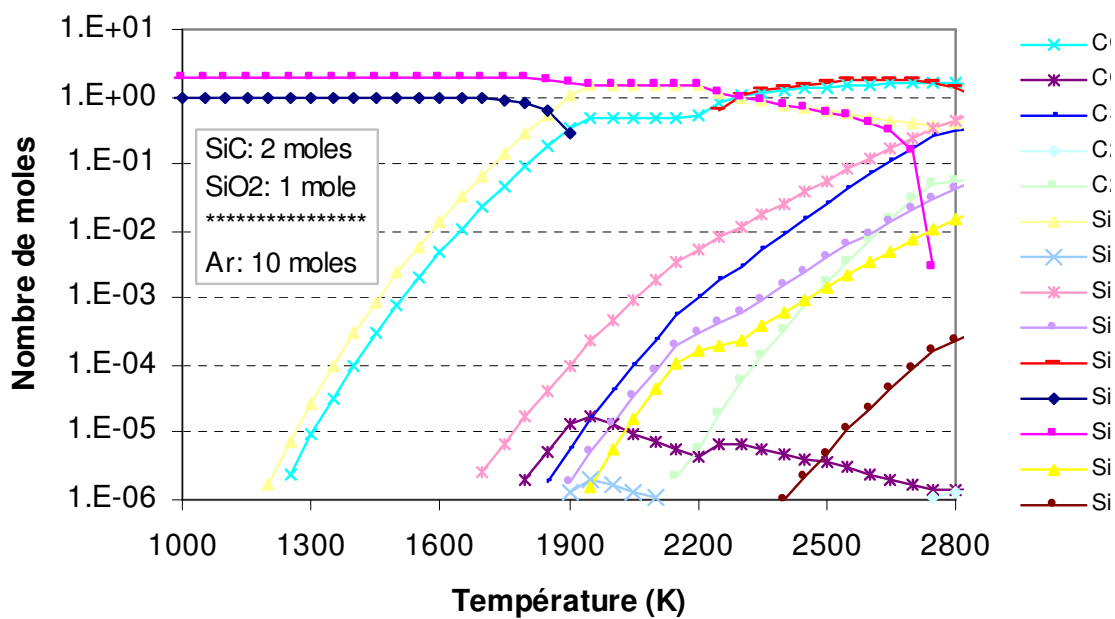


Fig. 4.16: Élimination du SiC en fonction de la pression partielle d'oxygène.

4.2.6 Conclusion

Il est possible de réduire le carbure de silicium en utilisant l'oxygène comme gaz réactif sous une atmosphère d'argon. Cette réduction s'effectue à des températures très éloignées de la température de sublimation du carbone dans le silicium (environ 4000°C). Le carbone est éliminé sous forme de monoxyde de carbone (CO) et le traitement entraîne des pertes en silicium principalement sous forme de SiO. L'oxygène pourrait en partie être apporté par la silice déjà présente dans le matériau. Il se forme au cours du traitement du silicium liquide qui pourrait provenir de la décomposition du SiC. Même si ce silicium est difficilement quantifiable, il est tout de même possible d'en récupérer.

4.3 Modélisation du brassage électromagnétique

Le brassage électromagnétique est l'un des points clefs du procédé de purification du silicium. En effet, la volatilisation des impuretés contenues dans la charge de silicium à purifier se fait à l'interface entre le plasma et la surface libre de la charge. Cette dernière doit donc être sans cesse renouvelée pour permettre aux polluants localisés à l'intérieur du volume liquide d'être également éliminés. L'opération s'effectue au moyen du brassage électromagnétique grâce au creuset froid inductif et par le choix d'une fréquence appropriée. Par ailleurs, la température intervient dans le procédé de purification à deux titres :

- A l'intérieur du bain de silicium car elle influence les réactions de dissociations internes des borures. En effet le bore présent dans le silicium pourrait être présent sous forme de multiples espèces, l'augmentation de la température générale du bain peut provoquer des ruptures de liaisons.
- Au niveau de la surface, elle favorise certaines réactions chimiques. Les transferts de chaleur avec le plasma à ce niveau sont donc indispensables.

En pratique, il est extrêmement difficile sinon impossible de mesurer les vitesses de brassage compte tenu des températures très élevées du bain de silicium et du plasma. L'intérêt de la modélisation et de la simulation numérique est donc d'évaluer un certains nombres de paramètres du bain (champ de vitesse, de pression, de température, turbulence...) en fonction des grandeurs électriques mesurables telles que la fréquence ou la puissance fournie par le générateur. Les résultats obtenus ont a terme pour but de mieux optimiser l'installation.

La modélisation est réalisée à l'aide du code commercial Fluent [21]. Il est spécialisé dans la résolution de problèmes de mécanique des fluides et de thermique et résout les différentes équations qui caractérisent le comportement du système en utilisant la méthode des volumes finis. Pour prendre en compte les effets liés à l'électromagnétisme, nous lui avons associé un module d'induction développé au laboratoire par Y. Delannoy et al [10], validé sur des expériences académiques par C. Alemany et al [1].

La modélisation d'un bain de silicium liquide soumis à un brassage électromagnétique à l'intérieur d'un creuset froid inductif a déjà été faite par Y. Delannoy et al [9] dans le cadre du projet ARTIST. L'originalité du présent travail réside dans la prise en compte de l'association d'un creuset chaud en silice au creuset froid initial. En effet, le temps de fusion de la charge avant la phase de traitement est primordial car le procédé est très gourmand en énergie. Si l'utilisation du creuset froid permet d'éviter la pollution de la charge, elle occasionne également d'énormes pertes thermiques. L'association d'un creuset chaud au creuset froid réduit considérablement ces pertes et accélère la fusion.

Le but de ce travail est de quantifier les vitesses de brassage et l'effet du creuset chaud sur les rendements énergétiques.

Dans un premier temps, passons en revue les différents phénomènes physiques présents dans notre problème.

4.3.1 Les modèles numériques utilisés

- Pour bien modéliser la charge, trois phénomènes physiques doivent être pris en compte :
- Les phénomènes électromagnétiques,

- les phénomènes hydrodynamiques,
- les phénomènes thermiques.

Tous ces phénomènes physiques sont couplés les uns aux autres :

- L'électromagnétisme est couplé à la thermique grâce aux courants induits qui se développent dans la charge et qui créent des densités de puissance joule à l'origine de sa fusion. Les variations de la température modifient la conductivité électrique de la charge et par conséquent la répartition des courants induits.
- L'électromagnétisme agit sur la mécanique par le biais de la force de Laplace. Cette dernière comporte deux termes. Un terme rotationnel qui est à l'origine du brassage et un terme irrotationnel qui crée une pression électromagnétique et impose la forme de la surface libre. La forme du dôme dépend elle même de l'écoulement à cause des forces d'inertie du fluide, et cette forme influence la thermique et l'électromagnétisme.

Pour prendre en compte l'effet des forces électromagnétique sur l'écoulement et inversement, nous utilisons un module électromagnétique ajouté au code commercial Fluent, qui s'applique aux problèmes électromagnétiques induits par un courant alternatif en géométrie axisymétrique.

Le modèle électromagnétique

Les aspects électromagnétiques sont liés au mode de chauffage de la charge. Celui-ci se fait par induction en utilisant un champ électromagnétique alternatif. La propagation du champ électromagnétique à l'intérieur d'un fluide électroconducteur est régie par l'équation de l'induction :

$$\Delta \mathbf{B} + \mu_0 \cdot \sigma \cdot \text{rot}(\mathbf{U} \times \mathbf{B}) = \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) \quad (4.1)$$

- μ_0 est la perméabilité magnétique
- σ la conductivité électrique
- \mathbf{U} la vitesse du fluide considéré
- \mathbf{B} est le champ magnétique

Cette équation peut s'écrire sous forme adimensionnelle :

$$R_\omega \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) = \Delta \mathbf{B} + R_m \cdot \text{rot}(\mathbf{U} \times \mathbf{B}) \quad (4.2)$$

- $R_m = \mu_0 \cdot \sigma \cdot U \cdot R$ et $R_\omega = \mu_0 \cdot \sigma \cdot \omega \cdot R^2$ sont respectivement le nombre de Reynolds magnétique et le paramètre d'écran.

Lorsque $R_m \leq 1$ et $R_m \geq R_\omega$, le problème électromagnétique est indépendant du mouvement du fluide et le champ magnétique est solution d'une équation de diffusion pure, sans convection par l'écoulement. Dans le cas de champ électromagnétiques alternatifs, l'équation peut être réécrite afin d'introduire des grandeurs complexes.

Dans une géométrie axisymétrique (hélicité de bobine négligée, et charge a symétrie de révolution), le champ électromagnétique est réduit à ses composantes dans le plan (r, z) . et le potentiel vecteur \mathbf{A} et la densité de courant \mathbf{j} n'ont qu'une seule composante A_θ et j_θ . Pour assurer la fermeture des courants dans l'inducteur, on impose un gradient de potentiel électrique dans la direction θ , $G_\theta = \frac{\partial V}{\partial r} \cdot \partial \theta$, de sorte que la loi d'Ohm s'écrit :

$$j_{\theta} = \sigma \cdot \left(-G_{\theta} - \frac{\partial A_{\theta}}{\partial t} \right) \quad (4.3)$$

En introduisant la loi d'Ampère $j = (\Delta \times B) \cdot \frac{1}{\mu_0}$, la définition du potentiel vecteur $B = \Delta \times A$, et la condition de Jauge $\Delta \cdot A = 0$, on arrive à l'équation de l'induction [41], qui peut s'écrire pour des champs alternatifs dans le temps, à l'aide de leurs amplitudes complexes :

$$0 = \left(\frac{1}{\mu_0} \right) \cdot \Delta \hat{A} - \left(\frac{\hat{A}}{r^2} \right) + G + i\omega \hat{A} \quad (4.4)$$

C'est cette équation qui est résolue dans le métal liquide, l'inducteur et à l'intérieur du domaine de calcul. Le champ magnétique est alors donné par la relation $B = \Delta \times A$, et la force électromagnétique qui s'exerce sur le fluide a pour composantes, moyennées sur une période :

$$\bar{f}_r = 1/2 \cdot \text{Re} (j_{\theta} \cdot B_z^*) = \left(\frac{\sigma \cdot \omega}{2} \right) \cdot \text{Re} \left\{ i \cdot \hat{A} - \left(\left(\frac{\hat{A}}{\partial r} \right) + \frac{\hat{A}}{r} \right)^* \right\} \quad (4.5)$$

$$\bar{f}_z = 1/2 \cdot \text{Re} (j_{\theta} \cdot B_r^*) = \left(\frac{\sigma \cdot \omega}{2} \right) \cdot \text{Re} \left\{ i \cdot \hat{A} - \left(\frac{\hat{A}}{\partial r} \right)^* \right\} \quad (4.6)$$

Les conditions limites :

- $\hat{A} = 0$ sur les frontières du domaine,
- $\left(\frac{\hat{A}}{\partial r} \right)$ dans l'axe de symétrie

Le potentiel vecteur \hat{A} et toutes ses dérivées sont continus au passage des interfaces internes et G est nul partout sauf dans l'inducteur.

Le modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique décrit le mouvement du fluide. Ce mouvement est dû aux forces électromagnétiques de Laplace Lorentz qui agissent dans tout le volume. Plusieurs équations de transport, exprimant la conservation de grandeurs physiques attachées au fluide, sont ici nécessaires :

L'équation de continuité : La conservation de la masse est assurée par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{U}) = 0 \quad (4.7)$$

Dans le cas de problèmes 2D axisymétriques, cette équation s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial (\rho \cdot U_z)}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial (\rho \cdot U_r)}{\partial r} \right) + \rho \cdot \frac{U_r}{r} = 0 \quad (4.8)$$

- U_r et U_z sont respectivement les vitesses selon les axes r et z
- ρ est la masse volumique (supposée uniforme et constante dans nos calculs).

L'équation de continuité est résolue par la méthode de couplage vitesse-pression SIMPLEC, qui permet de la formuler en termes d'équation de correction de pression, à résoudre après calcul des vitesses par les équations de quantité de mouvement. La pression est discrétisée en utilisant la technique PRESTO [21], qui fait intervenir des pressions sur les faces en plus des inconnues principales de pression, stockées au centre des cellules comme les vitesses et les autres inconnues.

L'équation de quantité de mouvement : Le bilan de quantité de mouvement d'une particule fluide s'écrit de manière générale à l'aide des équations de Navier-Stokes :

$$\left(\frac{\partial(\rho.U)}{\partial t} \right) + \nabla \cdot (\rho.U \otimes U) = -\nabla.p + \nabla.\tau + \rho.g + F_v \quad (4.9)$$

- p est la pression statique,
- τ est le tenseur de contraintes,
- g est l'accélération due à la gravitation et
- F_v représente l'ensemble des forces volumiques qui sont appliquées au fluide.

Les forces volumiques dans notre cas sont les forces électromagnétiques de densité $F_v = j \times B$. Ce sont elles qui permettent de réaliser le couplage entre l'électromagnétisme et l'hydraulique.

Par ailleurs, le choix parmi les modèles de turbulence, d'une fermeture statistique en un point, permet de décrire en moyenne, l'effet des fluctuations de vitesses sur le transport de quantité de mouvement, par un terme les reliant aux grandeurs moyennes locales. Nous utilisons ici un modèle à viscosité turbulente, c'est-à-dire que ce terme a la même forme que le terme de diffusion de quantité de mouvement par la viscosité moléculaire (frottement des particules fluides entre elles).

Si l'on considère que le fluide est Newtonien et incompressible, l'équation de quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho \cdot \frac{\partial U}{\partial t} + \rho \cdot (U \cdot \nabla) \cdot U = -\nabla \cdot p^* + (\mu + \mu_t) \cdot \nabla^2 \cdot U + j \times B \quad (4.10)$$

- μ est la viscosité dynamique moléculaire et μ_t la viscosité dynamique turbulente,
- P^* est la pression motrice $P^* = p + \rho.g.z$, où z est l'altitude (axe vertical vers le haut).

La turbulence : Le modèle de turbulence $k - \epsilon$ RNG a été choisi pour modéliser les effets dus à la turbulence. Il se différencie du modèle $k - \epsilon$ standard par un traitement différentiel de la viscosité turbulente, adapté aux zones à faibles turbulence comme à celles où la turbulence est développée ; et par une modification de la production turbulente, qui améliore le comportement près des points d'arrêt, où le modèle $k - \epsilon$ standard surestime l'énergie turbulente k . Comme le modèle $k - \epsilon$, il comporte deux équations principales :

- l'équation de l'énergie cinétique due à la turbulence (k) : k mesure l'énergie cinétique des fluctuations de vitesses, et son transport permet de décrire les effets de convection, diffusion et dissipation des tourbillons de plus grande échelle, qui contiennent la majeure partie de l'énergie turbulente,
- et l'équation de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (ϵ) : ϵ mesure en terme de perte d'énergie cinétique turbulente, l'effet de cascade d'énergie vers les petites

échelles, jusqu'à l'échelle de Kolmogorov ou la viscosité moléculaire dissipe cette énergie en chaleur.

La modélisation des parois : L'interface entre la surface du bain de silicium et le plasma est modélisée par une condition de glissement. Elle permet de faire l'hypothèse que la contrainte de cisaillement dans la phase liquide est négligeable. Toutes les autres frontières du domaine fluide sont considérées comme des parois à vitesse nulles. La zone proche des parois ou de la surface libre bénéficie d'un traitement particulier (lois de paroi généralisées), permettant soit d'utiliser comme condition aux limites la loi logarithmique valable pour les parois à vitesse nulle, soit de décrire finement la sous couche visqueuse et l'amortissement des fluctuations turbulentes dans cette zone, si le maillage est suffisamment fin. En effet, dans une couche limite turbulente de paroi (figure 4.17), on distingue deux zones proches de la paroi (dans lesquelles le frottement d'une couche fluide sur la suivante peut être considéré comme constant) :

- Une sous couche visqueuse : C'est la zone la plus proche des parois. La vitesse varie de façon linéaire avec la position. L'écoulement est laminaire et les transferts de masse, de chaleur et de la quantité de mouvement sont gouvernés par la viscosité moléculaire.
- une couche logarithmique : Les contraintes dues à la viscosité sont négligeables, c'est la turbulence qui contrôle l'écoulement. La variation de la vitesse est décrite par une loi logarithmique :

$$U = \frac{U^*}{k} \cdot \ln \left(\frac{7,4 \cdot y_p}{\tau_p} \right) \quad (4.11)$$

- y_p est la distance à la paroi
- k est la constante de Von Karman, $K = 0,41$
- $U^* = \sqrt{\frac{\tau_p}{\rho}}$
- $\tau_p = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{n=0}$

Entre les deux, il existe une zone où les effets de la turbulence et de la viscosité moléculaire sont d'égale importance. C'est la zone de transition.

Pour mieux décrire l'écoulement au niveau des parois, les couches limites sont maillées plus finement que le reste du domaine de calcul. Pour les calculs de brassage, un premier point dans la zone logarithmique suffit amplement à décrire le frottement sur les parois, et la zone sous l'interface n'est pas critique puisque nous y imposons un frottement nul (quel que soit la description de la turbulence). Le champ moyen de vitesse est alors raccordé à la zone logarithmique grâce à une condition aux limites couplant la contrainte tangentielle à la vitesse. Pour des calculs de transfert de masse sous l'interface [1], il faut mailler très finement sous l'interface pour pouvoir décrire la diffusion dans la sous-couche visqueuse, qui conditionne le transfert de masse.

Le modèle thermique

Le silicium est un semi conducteur. Le couplage entre l'inducteur du creuset et la charge de silicium ne se fait que lorsque ce dernier est à l'état liquide. La fusion se fait au début à l'aide du plasma, puis lorsque le volume de la masse liquide est suffisamment important, la densité de puissance inductive (effet Joule) injectée par le champ magnétique

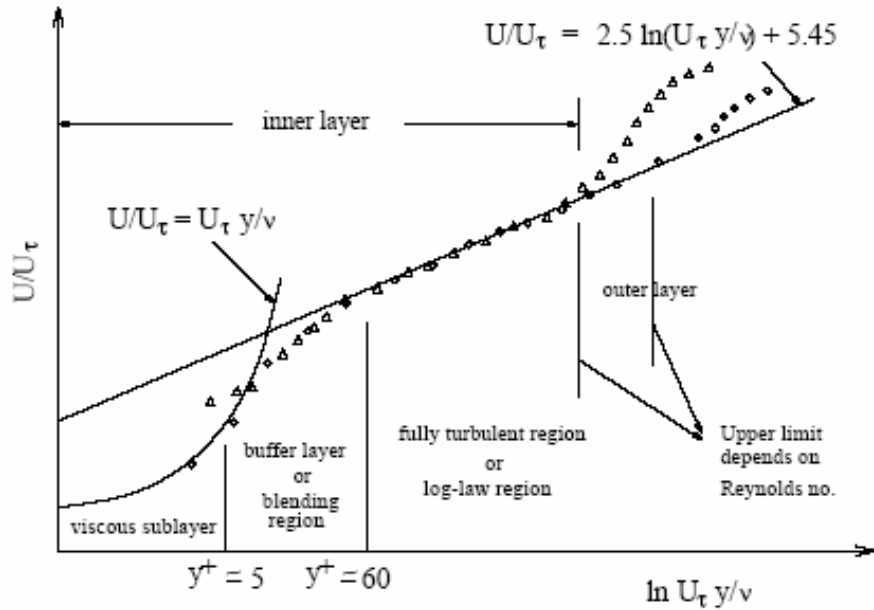


Fig. 4.17: Subdivision des régions proches des parois [21].

l'accélère. Nous devons donc modéliser, en plus de la densité de puissance inductive j^2/σ , les échanges de chaleur entre les différents éléments du système. Ces échanges se font : par conduction entre les différents éléments en contact les uns par rapport aux autres (charge, creuset. . .), par rayonnement (entre le plasma, la charge, l'atmosphère d'argon. . .) et par convection. Le transfert par convection a lieu dans la charge, et à la surface de la charge en regard du plasma. L'échange entre le plasma et la surface de silicium est très difficile à modéliser du fait de la complexité du rayonnement plasma (partie radiative), et des grandes vitesses d'écoulement du gaz (partie convective) : nous les modéliserons donc globalement à l'aide d'une surface rayon-nante de température ajustable.

L'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} + \rho.C_p.U.\nabla T + \nabla.(k_{th}.\nabla.T) = Q_{th} \quad (4.12)$$

- ρ est la masse volumique,
- C_p est la capacité calorifique,
- T est la température,
- k_{th} est la conductivité thermique,
- Q_{th} est la source de chaleur.

Le logiciel résout l'équation de l'énergie suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.E) + \frac{\partial}{\partial t}(U_i(\rho.E + P^*)) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S_h \quad (4.13)$$

- $k_{eff} = k + k_t$ est la conductivité effective, où k_t est la conductivité thermique turbulente qui dépend du modèle de turbulence utilisé,
- S_h représente la densité volumique de source de chaleur.

Le premier terme à droite de l'équation représente les transferts d'énergie due à la conduction. Le transfert de chaleur par rayonnement à quant à lui été étudié en utilisant le modèle Discrète Ordinatees (DO) de FLUENT [21]. L'équation du rayonnement est résolue en utilisant un nombre donné d'angles solides dont les directions sont associées à un repère cartésien. Par conséquent, il y a autant d'équation de transport à résoudre que de direction d'angles solide. Ce modèle présente l'avantage d'être peu gourmand en ressources mémoire et en temps de calcul. Par ailleurs, présente l'avantage d'offrir de nombreuses possibilités d'extension (rayonnement dans les milieux semi transparents, découpage en plusieurs bandes spectrales...).

4.3.2 La validation des modèles

Pour valider le modèle numérique, une expérience a été effectuée par Alemany et al [1]. Elle consiste (figure 4.18) à brasser un mélange de mercure et d'indium à l'aide d'un champ électromagnétique dont la fréquence varie entre 10 et 40 Hz. L'indium dissout dans le mercure sert de soluté et permet d'étudier les transferts de masse entre la surface du bain et la solution aqueuse qui surmonte le bain de mercure. La même installation, sans solution aqueuse, a permis d'étudier les vitesses de brassage électromagnétique par vélocimétrie à ultrasons.

Le transfert de masse d'indium depuis le mercure vers la surface est obtenu en utilisant un électrolyte qui polarise la surface et extrait les ions indium. Le flux de masse (en kg/s) est directement proportionnel au courant électrique et peut donc être mesuré. D'autre part, la polarisation de la surface est suffisamment élevée pour avoir une saturation du courant : la réaction à la surface libre n'est donc limitée que par la diffusion de l'indium dans le mercure. Chaque atome d'indium arrivant à la surface est instantanément dissout en I^{+++} dans la phase aqueuse, de sorte que la concentration d'indium dans le mercure à la surface libre est nulle.

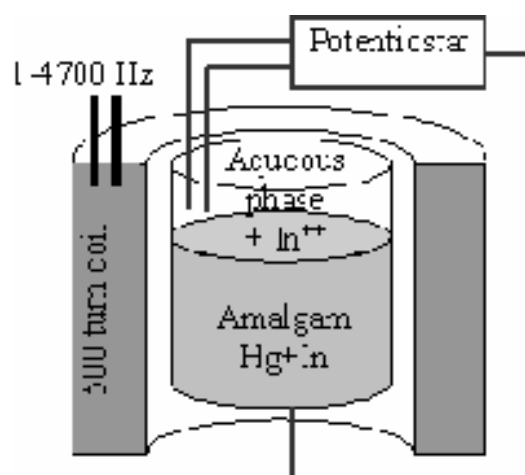


Fig. 4.18: Configuration de l'expérience de mercure.

Les résultats obtenus [10, 1] montrent que les vitesses calculées et mesurées sont identiques, du moins pour ce qui concerne la vitesse moyenne sur l'axe du récipient : on retrouve

en particulier, comme dans les expériences, un champ de vitesse dépendant linéairement de l'intensité du courant, et augmentant avec la fréquence entre 20 et 40Hz.

Le coefficient de transfert de masse est quant à lui surestimé d'un facteur trois, ce qui pourrait être dû à la non prise en compte de l'anisotropie de la turbulence induite par le champ magnétique. Par ailleurs, aux basses fréquences (quelques Hertz) les instabilités à la surface sont déterminantes dans les phénomènes de transfert de masse, et ces vagues ne sont pas prises en compte par notre modèle. Aux fréquences plus élevées (20 à 40Hz), les transferts de masse sont contrôlés par la sous couche de diffusion liée au brassage sous la surface, de sorte que le coefficient de transfert de masse ne dépend que de la racine carrée du nombre de Reynolds.

4.3.3 Résultats des modélisations

Le modèle numérique a été utilisé pour la modélisation du brassage électromagnétique et des échanges thermiques lors de la purification du silicium dans le système présent au laboratoire. Le lecteur trouvera en annexe une application du modèle au dimensionnement du pilote expérimental dans le cadre du projet Photosil de la société INVENSIL.

Le modèle géométrique

L'installation du laboratoire comprend (figure 3.8) :

- La charge de silicium,
- le creuset en cuivre de 120 mm de diamètre interne
- Un habillage de silice à l'intérieur du creuset cuivre
- l'inducteur

Tous ses éléments sont contenus à l'intérieur d'une enceinte. La fréquence utilisée au cours des simulations est d'environ 11 kHz pour une puissance fournie à la charge de 19 kW.

Dans le modèle numérique, l'ensemble inducteur-creuset froid est remplacé par une plaque de cuivre qui diffuse des densités de puissance Joule à l'intérieur de la charge. Cette approximation est tout à fait justifiée car il a été démontré que dans le cas du chauffage inductif par creuset froid, les densités de courant sont localisées dans la face interne de la cage froide.

Initialisation et ajustement de la forme du dôme

Au début du calcul, la hauteur du dôme sur l'axe est fixée a priori, d'après les visualisations en cours d'expérience. Le dôme est initialisé comme un arc de cercle. Le modèle de brassage permet d'estimer a posteriori, à l'aide des pressions calculées en surface, l'écart de cette forme à une forme d'équilibre magnétodynamique (c'est-à-dire, la forme qui équilibre les forces magnétiques, les forces d'inertie du fluide et le poids du métal liquide). Nous avons ainsi déformé plusieurs fois notre dôme à l'aide des pressions calculées, sans pouvoir automatiser cette procédure à cause d'instabilités qui se développent près du point triple (contact de la surface silicium/atmosphère avec le creuset). Du fait de ces instabilités, le point de contact avec le creuset est très difficile à calculer (dans l'expérience il semble fluctuer beaucoup). Nous pourrions toutefois vérifier que notre forme finale est

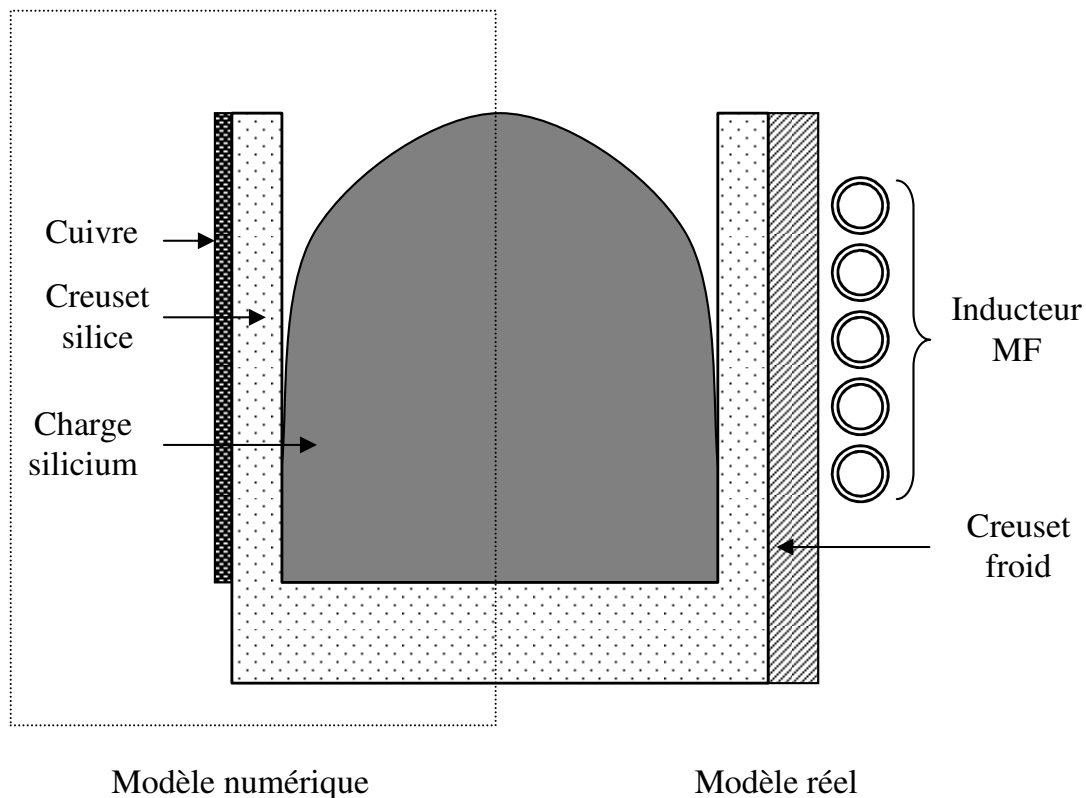


Fig. 4.19: Géométrie du modèle. Vue schématique de la charge à l'intérieur du creuset MF. La partie gauche représente le modèle numérique tandis que la partie droite schématise l'installation réelle.

globalement correcte, en analysant le champ de pression calculé (à convergence, il devrait être uniforme et représente la pression atmosphérique).

La forme obtenue, et le maillage associé, sont représentés figure 4.20 pour une puissance dans la charge de 19 kW

Le maillage

Le maillage est réalisé à l'intérieur de tout le domaine de calcul comprenant la charge, le creuset silice, l'inducteur et l'atmosphère environnante, jusqu'à environ 10 fois la taille du système. Il comporte 6226 mailles hybrides. Tout le contour de la charge (surface libre et parois) est maillé finement de manière à prendre en compte les contraintes pariétales.

Dans le modèle d'induction, l'équation de diffusion du champ magnétique est résolue en utilisant le potentiel vecteur. Elle est décomposée en deux équations scalaires couplées dont l'une concerne la partie réelle et l'autre la partie imaginaire de \vec{A} . La figure 4.21 nous donne une représentation de la partie réelle du potentiel vecteur multipliée par le rayon. On peut aisément démontrer qu'il s'agit des lignes de champ magnétique. On constate que le champ magnétique parvient jusqu'au niveau de la charge, et ne pénètre dans le liquide que sur une fine épaisseur de peau, dans laquelle se développent les forces électromagnétiques. La fréquence utilisée, relativement élevée, favorise ainsi l'effet de répulsion électromagnétique au prix d'un brassage un peu moins efficace que dans des cas « grande peau ». En effet,

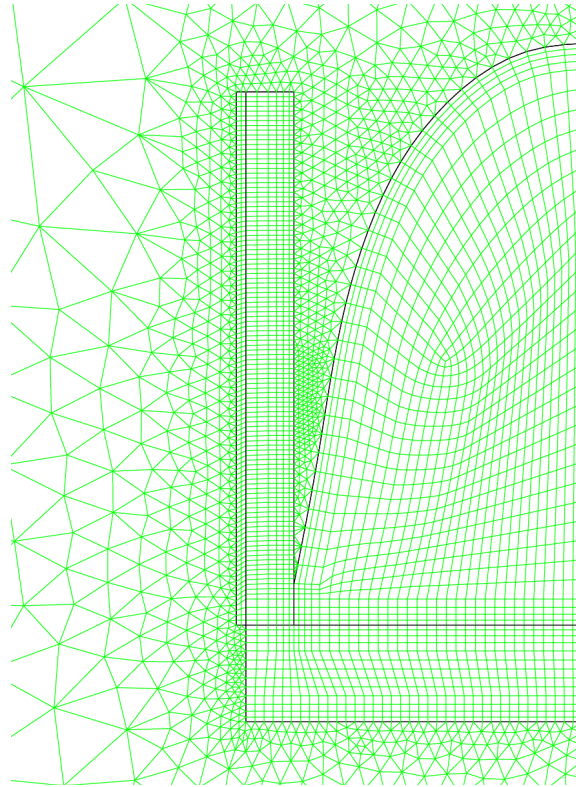


Fig. 4.20: *Schéma du maillage utilisé.*

pour une valeur fixée du champ magnétique (ou, en première approximation, du courant dans la bobine), l'optimum de brassage est obtenu lorsque la peau électromagnétique est de l'ordre du tiers du rayon [44]. Cet optimum n'est pas exactement l'optimum à puissance donnée, du fait de l'augmentation des pertes de puissance avec la fréquence.

Etude du brassage

Les vitesses de brassage sont assez élevées (moyenne sur la surface : 0.6 m/s) et on atteint un maxima de l'ordre de 0.9 m/s. Ceci est suffisant pour brasser efficacement le bain de silicium et renouveler la surface [9]. On observe par ailleurs, comme dans les études précédentes [10, 1], deux vortex contrarotatifs (figure 4.22), et une viscosité turbulente supérieure de deux à trois ordres de grandeurs à la viscosité moléculaire (figure 4.23), ce qui contribue grandement au mélange du bain, et en particulier assure un mélange rapide des impuretés entre les deux zones de récirculation.

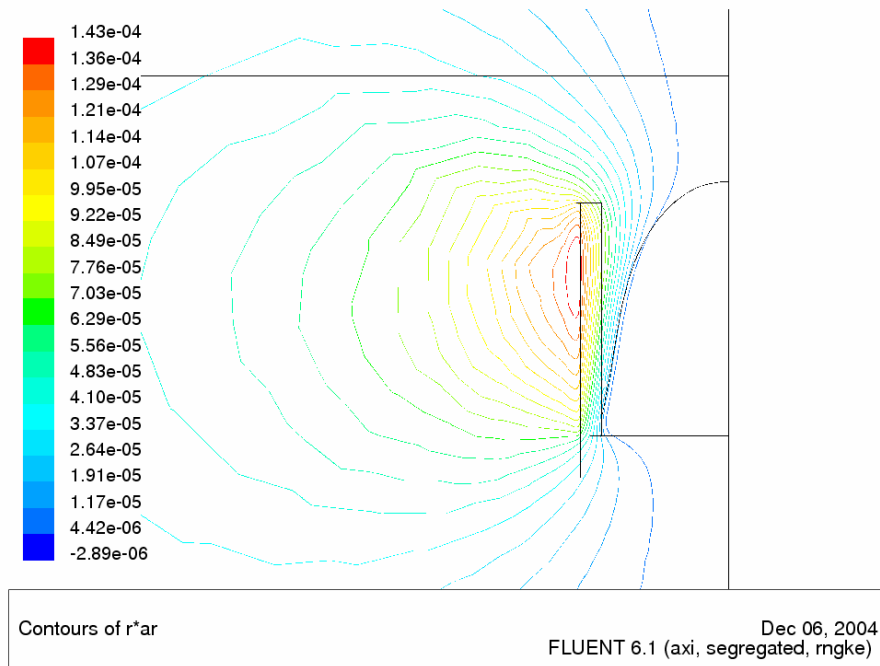


Fig. 4.21: *Vue des lignes de champ.*

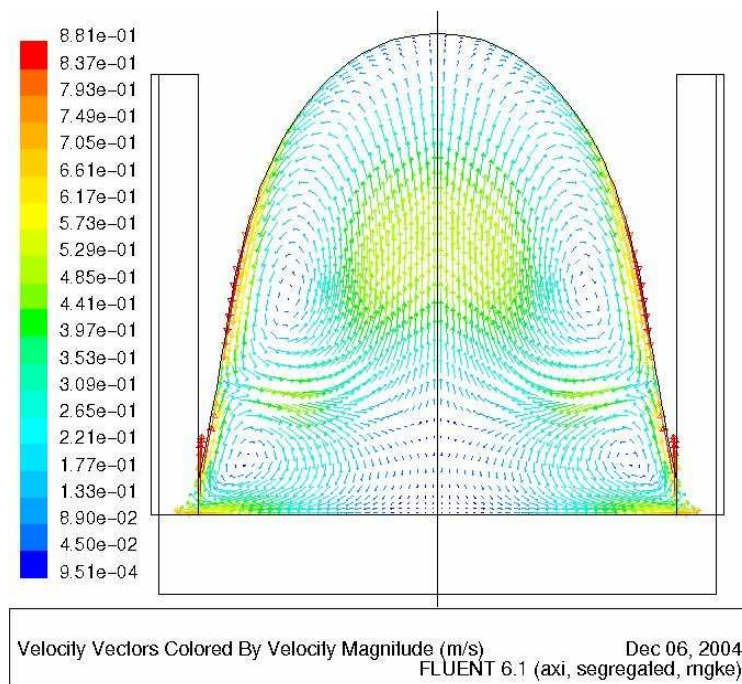


Fig. 4.22: *Vue du champ de vitesse à travers la charge.*

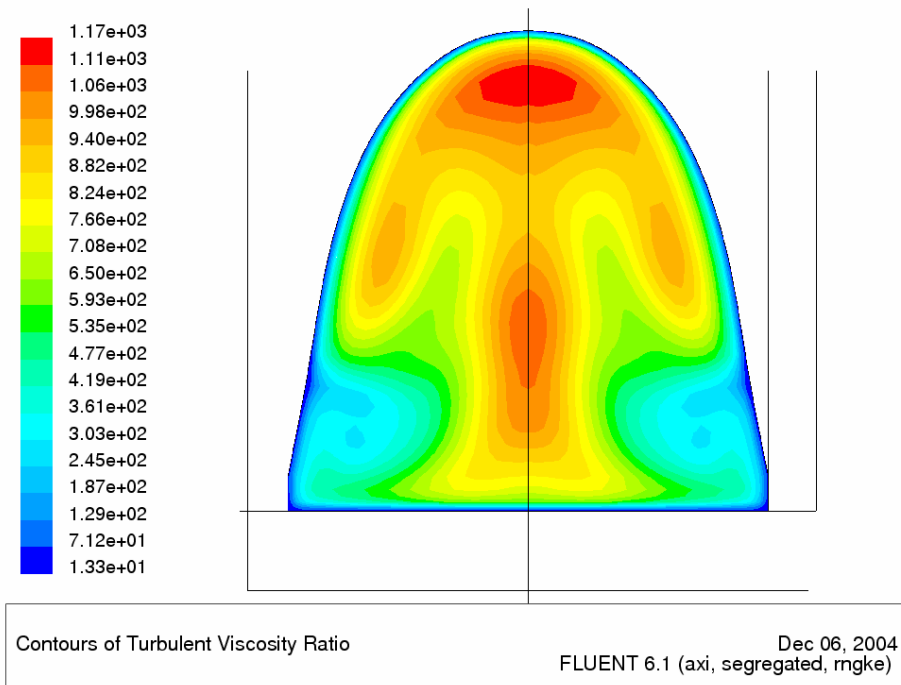


Fig. 4.23: *Rapport entre la viscosité due à la turbulence et celle due à l'écoulement laminaire dans la sous couche visqueuse.*

Contrôle de la forme obtenue

Ajustement de la hauteur La forme et la hauteur du dôme sont réajustés après simulations grâce aux résultats du calcul de la pression exercée sur la face externe du dôme (pression motrice). La connaissance de la pression p à l'équilibre permet d'accéder à la hauteur z du dôme en fonction du rayon. La figure 4.24 donne deux formes de dôme, elles sont obtenue à l'aide du champ de pression d'une « première simulation », et celle obtenue à l'aide du champ de pression correspondant à l'écoulement de la figure 4.22. La seconde forme, obtenue après calcul de la pression à la surface présente une irrégularité à $r=55$ mm qui s'explique par le fait qu'il s'agit du point d'arrêt situé entre les deux vortex le long de la paroi.

En dehors de la zone proche du point triple ($r > 55$ mm), les deux formes sont voisines de sorte que le dôme de la figure 4.24 est satisfaisant. Bien sûr, au cours de l'ajustement itératif de la forme du dôme, nous avons dû lisser artificiellement des irrégularités telles que celle qu'on voit ici à $r = 55$ mm. On constate que sur une grande partie de la hauteur, la charge est assez décollée des parois. Cela semble également vrai en pratique, quand on regarde la charge après le démoulage. Toutefois, ces calculs ne tiennent pas compte de la pression exercée par le faisceau de plasma qui aura tendance à l'aplatir au sommet.

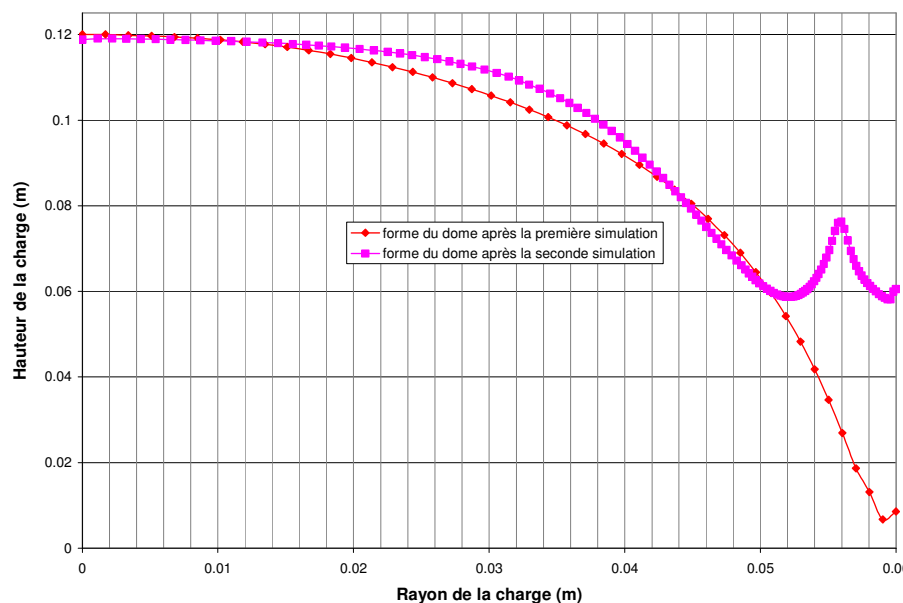


Fig. 4.24: Évolution de la forme du dôme pendant une simulation.

Étude thermique de la charge de silicium

L'étude du profil thermique est assez délicate car elle se heurte au problème des conditions limites à l'interface plasma-charge. L'absence de données dans la littérature pour décrire la température au niveau de cette interface, ou la puissance transmise par le plasma à la charge, rend encore les choses plus complexes. Pour cette étude la sortie de la torche à plasma est remplacée par une plaque de même diamètre, à une température variant entre 3000 et 5000 K. Seul ce modèle permet d'obtenir des températures voisines de celles mesurées en pratique à la surface de la charge (figure 4.25).

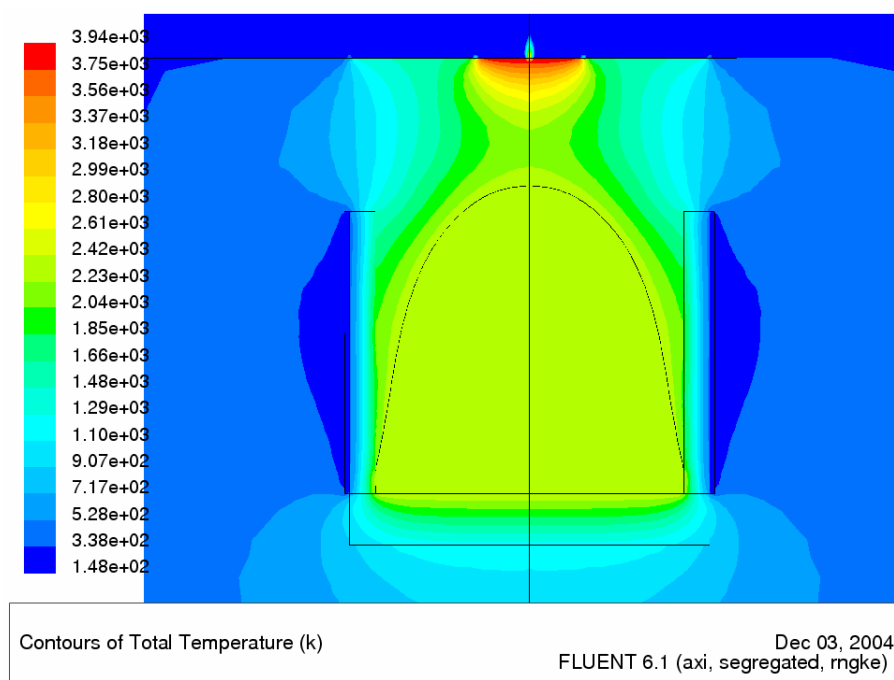


Fig. 4.25: Profil des températures à l'intérieur de la charge.

4.3.4 Conclusion

Ce modèle numérique est tout à fait fiable dans l'étude du brassage électromagnétique comme le montre la validation qui en a été faite. Par ailleurs, les résultats obtenus notamment en ce qui concerne l'ordre de grandeur des vitesses de brassage sont en accord avec les observations faites lors des multiples expériences effectuées (observation du déplacement d'impuretés à la surface). De plus, on observe effectivement un décollement de la charge du creuset, ce qui est également prédit par le code. Ce décollement permet de réduire les échanges thermiques entre la charge et le creuset et par conséquent d'augmenter sa température. Toutefois il ne prend pas en compte la pression exercée par le plasma sur la surface du dôme qui aurait tendance à l'affaisser et donc à augmenter la surface de contact charge-creuset. Par ailleurs, la charge n'est sans doute pas complètement décollé en permanence, puisque le numérique et l'expérimental incitent tous deux à penser que le phénomène est instable.

Le modèle thermique reste à améliorer, en particulier pour mieux évaluer les échanges thermiques entre la charge et le plasma, ce qui pose le problème de la modélisation du plasma lui-même, abordé par le laboratoire dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Sherbrooke.

La modélisation du transfert de masse, enfin, reste très approchée comme le montre la surestimation d'un facteur 3 du transfert obtenu expérimentalement sur Mercure. Cette modélisation n'a pas été reprise dans cette étude, mais l'ordre de grandeur des vitesses obtenues montre que le transfert dans la phase liquide n'est pas le phénomène limitant du procédé. Le creuset Silice, ne modifie pas sensiblement le champ de vitesse sous la surface (la vitesse maxi, en tout cas, est toujours de 0.9 m/s), donc on aura toujours des temps caractéristiques de transfert dans le Silicium, très courts devant le temps caractéristique global observé.

Il peut aussi y avoir des perspectives après ces calculs : Côté recherche avec certains points qui restent à creuser (prévision plus précise du transfert de masse, forme de dôme près du point triple, thermique).

Chapitre 5

Traitement sous plasma des différents matériaux

Ce chapitre présente la synthèse des différentes expériences qui ont été effectuées sur les deux types de matériaux. Dans le cas du silicium UMG, le travail a abouti à la caractérisation et à l'évaluation du matériau qui a conduit à la fabrication de cellules photovoltaïques. Par contre dans le cas du matériau ReSiCLe, le travail effectué à pour but de démontrer la faisabilité de l'élimination du carbone à l'aide du plasma. Pour que le traitement soit efficace, le matériau doit préalablement subir des transformations.

5.1 Matériau UMG

Le travail expérimental sur le matériau UMG a eu pour but de vérifier l'efficacité du traitement plasma sur l'élimination du bore contenu dans ce matériau, d'étudier l'influence de certains paramètres tel que le débit des gaz réactifs injectés, la puissance utilisée dans le creuset (puissance MF), le temps de traitement. Il s'agit enfin d'améliorer le procédé dans sa globalité en jouant sur certaines étapes. En effet celui-ci comporte trois phases : la fusion de la charge, le traitement et le refroidissement. La fusion est l'étape la plus longue car elle comprend également le rechargement pour compenser la baisse de niveau due à la fusion de la poudre.

Pour réduire le temps de fusion de la charge, on adjoint au creuset froid existant un garnissage en silice¹. Son rôle est de supprimer les pertes thermiques dues au contact entre les parois refroidies de la cage froide et la charge fondue. Cette innovation a permis d'accélérer la fusion en la faisant passer d'environ 4 heures dans les premières expériences contre environ 2 heures maintenant. Elle permet en outre une économie importante d'énergie : la puissance électrique nécessaire est réduite de moitié. Trois expériences ont été choisies pour résumer le travail effectué.

¹Cette innovation fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet

5.1.1 Traitement du matériau UMG

Faisabilité de l'élimination du bore

Dans l'expérience XXL40 on utilise un débit d'oxygène de 0.75 l/mn pendant environ 2h30 puis on l'augmente à 1.35 l/mn jusqu'à la fin du traitement. Le graphe de la figure 5.2 présente les émissions atomiques de bore et de silicium observé grâce à l'analyse par ICP-OES des gaz de sortie lors du traitement. Les deux émissions sont assez dispersées au début du traitement avant de se stabiliser après environ 1 heure. On observe par ailleurs une émission de silicium beaucoup plus importante que celle de bore. Ces observations sont confirmées par la figure 5.5 qui donne l'évolution du rapport bore sur silicium. En effet, l'étude thermodynamique montre que l'élimination du bore suit une loi exponentielle du premier ordre. Le taux de bore décroît avec la durée du traitement. On suppose que la cinétique de l'élimination du bore dépend essentiellement de la diffusion du bore de l'intérieur du volume liquide du silicium vers la surface. Par ailleurs la concentration de bore à la surface est considérée comme étant nulle car celui-ci est systématiquement volatilisé.

$$\ln[B]/[B]_0 = -k \times t \quad (5.1)$$

- $[B]$ est la concentration de bore à l'instant t ,
- $[B]_0$ la concentration initiale de bore,
- k est la constante de temps.

La constante de temps caractérise l'efficacité du procédé. Elle correspond à l'élimination de 64% des impuretés contenus dans la charge de silicium. Elle est déterminée à partir de la courbe de décroissance du rapport bore sur silicium. La figure 5.5 donne l'évolution du rapport B/Si à partir des gaz de sortie analysés par l'ICP. La constante de temps est d'environ 50 mn, l'augmentation du débit d'oxygène en fin de traitement entraîne une hausse du rapport B/Si. L'utilisation du creuset chaud entraîne quant à elle une surchauffe importante de la charge. Cette surchauffe s'observe en particulier sur la plaque de silice qui sert de sole (figure 5.3).

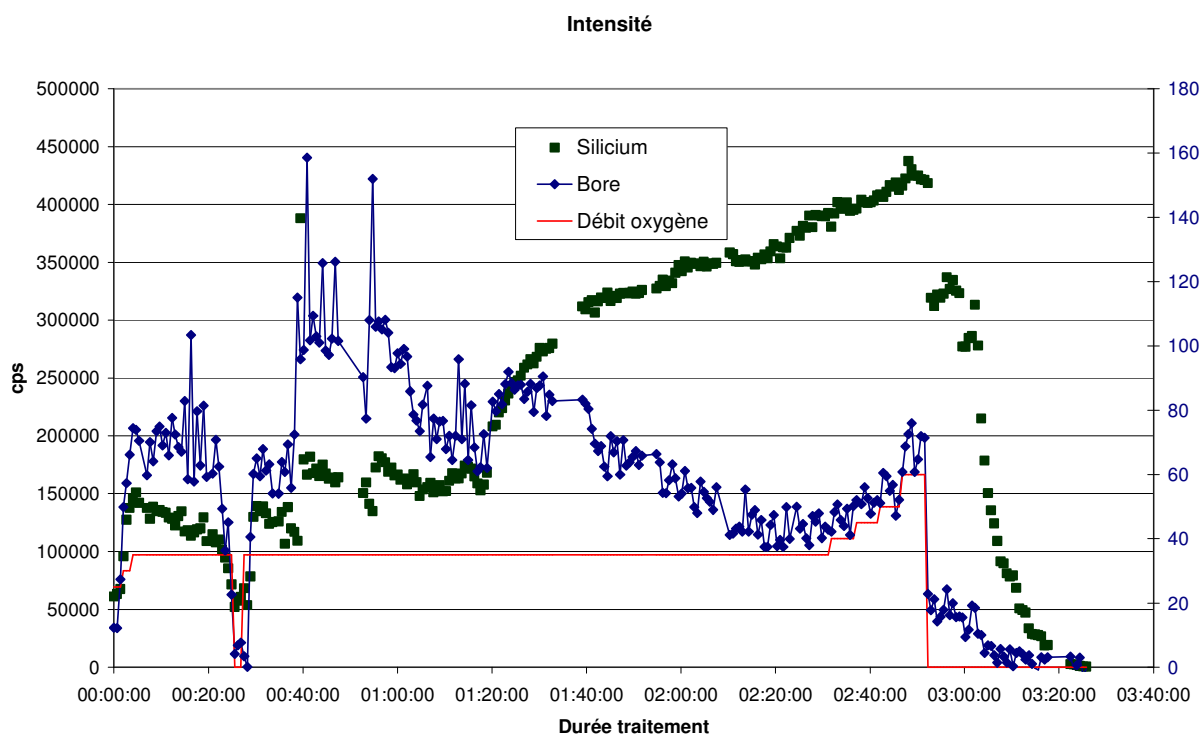


Fig. 5.1: Émissions de bore et de silicium observé lors de l'analyse des gaz de sortie.

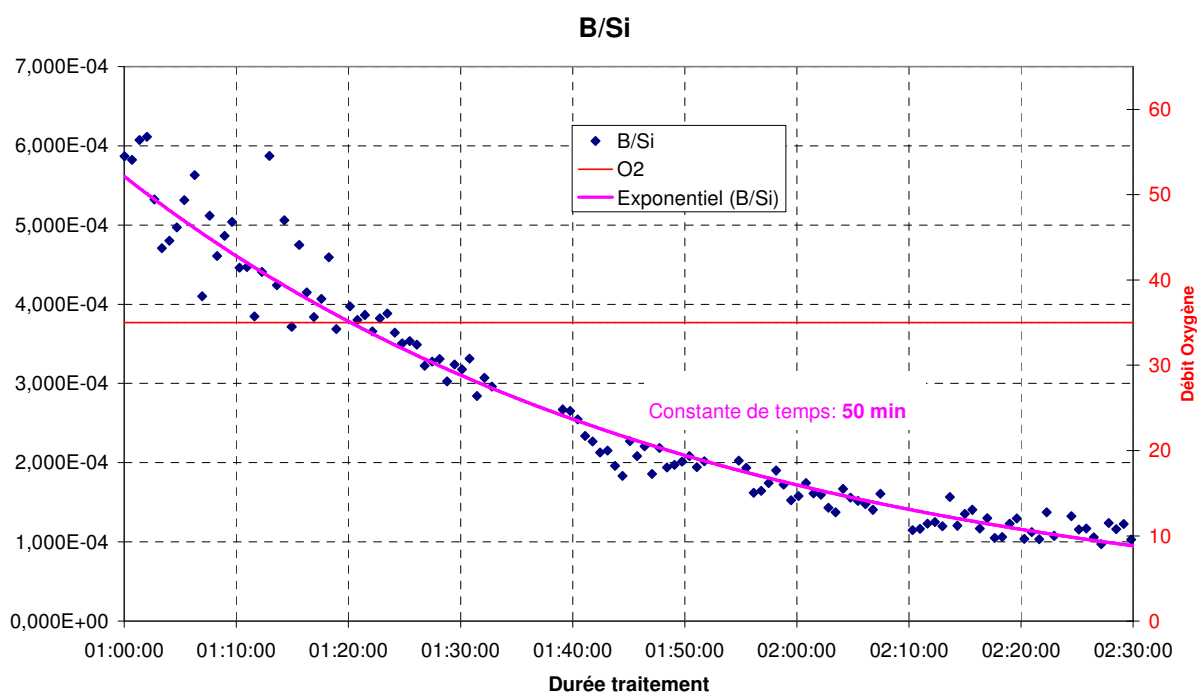


Fig. 5.2: Évolution du rapport B/Si.



Fig. 5.3: Les « doigts » de silice qui composent le garnissage du creuset sont vitrifiés sur une épaisseur de 3 à 4 mm à la partie supérieure, exposée au plasma.

Influence de l'augmentation de la puissance sur l'élimination du bore

Dans cette expérience, la puissance du creuset est plus faible, 38 kW contre 58 kW dans la précédente et le traitement dure 3 heures. Comme dans l'expérience précédente, après une phase de transition d'environ 15 à 30 mn en début de traitement, le rapport B/Si présente également une décroissance exponentielle. La période de transition peut correspondre à une mise en solution du bore. Au cours de cette phase de transition, la quantité de bore en solution augmente en même temps qu'il est évacué en parallèle par le traitement : les valeurs du rapport B/Si évoluent dans cette phase de manière désordonnée.

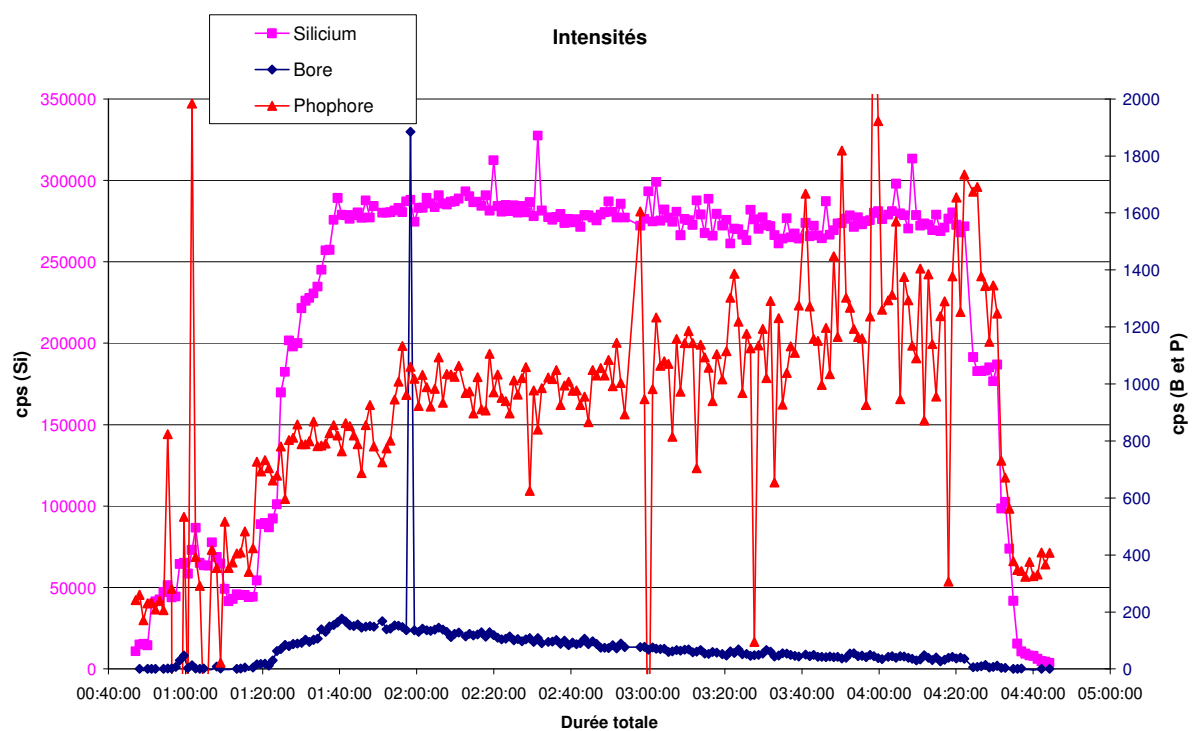


Fig. 5.4: Intensités observées par l'ICP.

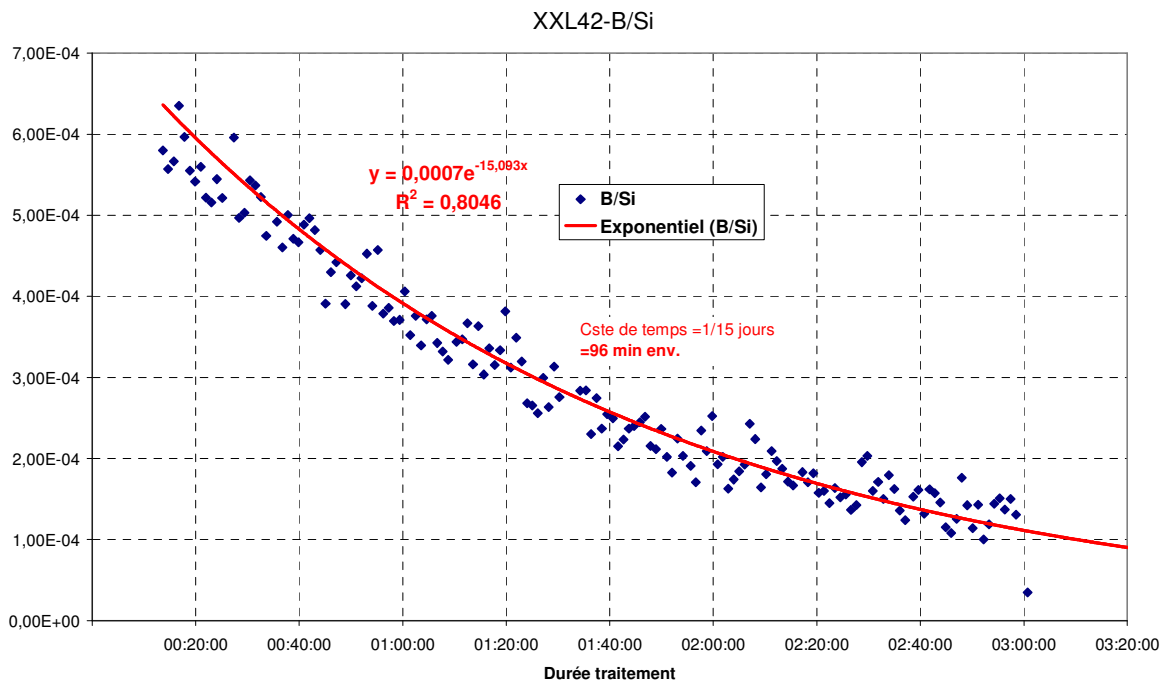


Fig. 5.5: Évolution du rapport B/Si pendant le traitement sur l'échantillon XXL-42.

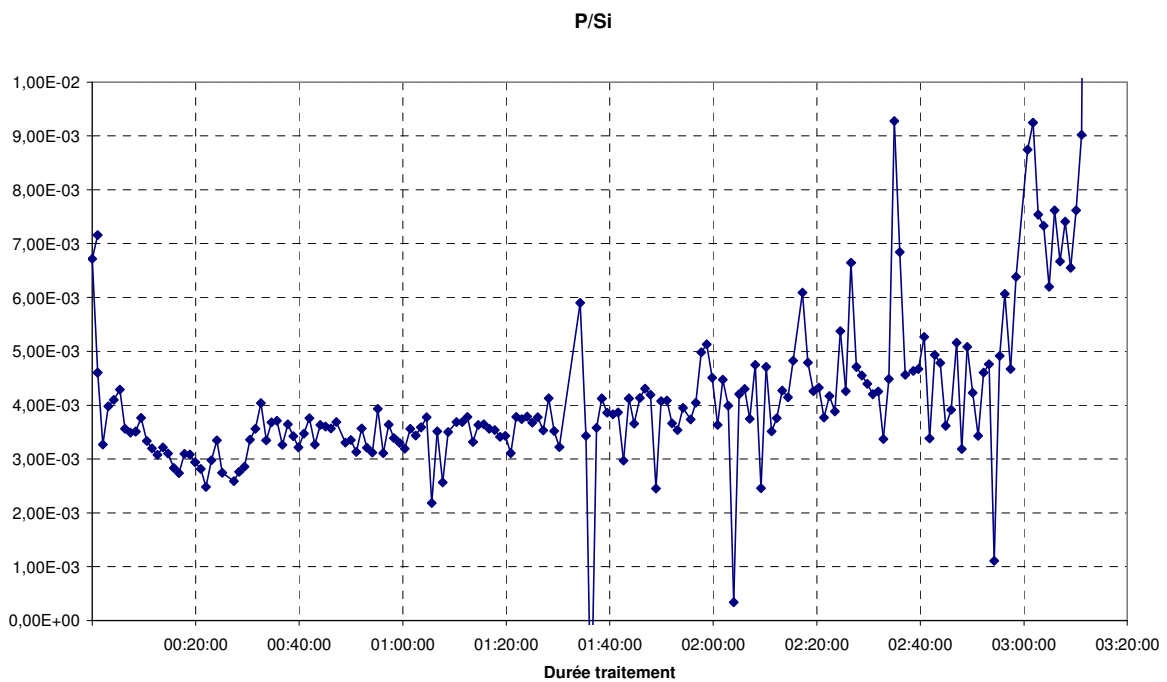


Fig. 5.6: Évolution du rapport P/Si pendant le traitement.

	Puissance creuset	Constante de temps	Debit O ₂ (l/mn)
XXL40	58 kW	50 mn	0.7 (max 1.3)
XXL42	38 kW	96 mn	0.63

Tab. 5.1: Influence de la puissance.

5.1.2 Influence de la température sur le temps de purification

L'augmentation de la puissance appliquée au creuset froid permet d'observer l'effet de la température sur l'élimination du bore. La mesure de la température se fait l'aide d'un pyromètre. Pour que la mesure soit rigoureusement correcte, elle doit être faite sur la surface de la charge. Malheureusement, le rayonnement plasma génère des réflexions qui peuvent perturber la mesure. L'incertitude est d'environ 20°K. L'augmentation de la température du silicium liquide a principalement deux conséquences :

Une meilleure volatilisation du bore : la constante de temps passe de 96 mn à 50 mn. Ces résultats sont conformes à l'étude thermodynamique.

Elle autorise l'augmentation du taux d'oxygène dans les gaz réactifs. Toutefois une injection trop importante d'oxygène provoque la formation d'une couche de silice. Cette dernière fait office de barrière entre le plasma et la surface du bain. Elle limite les transferts thermiques entre les deux milieux et réduit la volatilisation des polluants contenus dans le silicium C'est l'un des facteurs limitant du procédé. Cette couche subsiste à haute température si le taux d'oxygène injecté demeure important. Néanmoins l'augmentation de la température du bain permet de travailler avec un débit d'injection d'oxygène plus important : 1.35 l/mn pour le cas XXL40 contre 0.63 l/mn pour le cas XXL42.

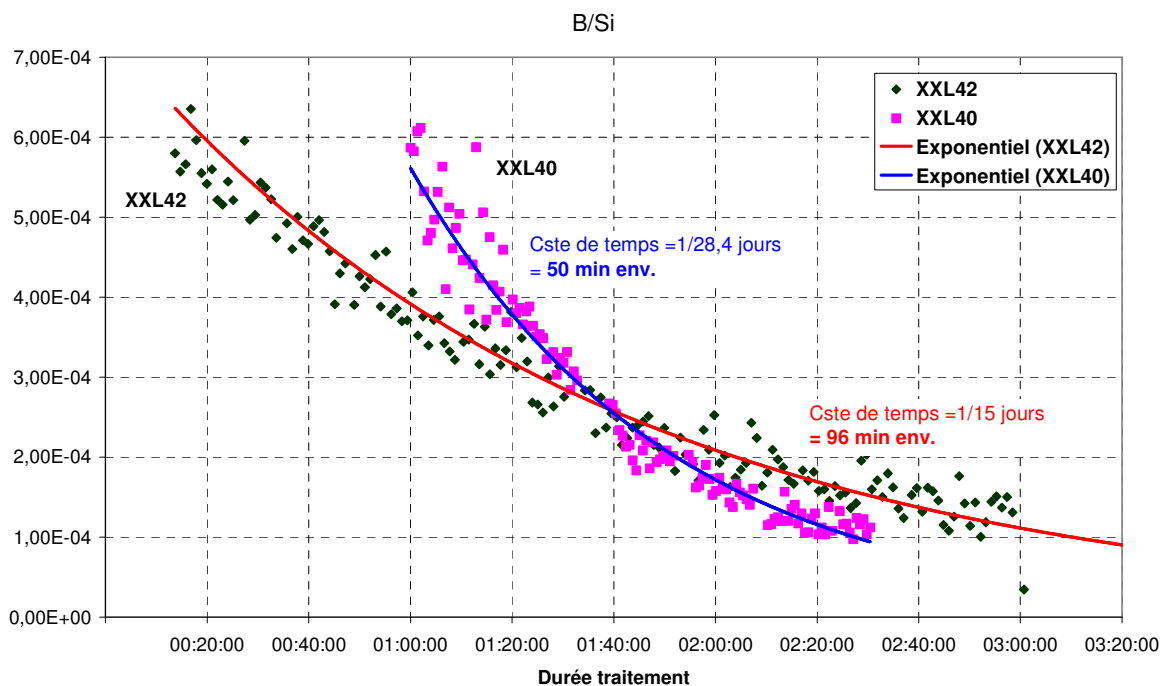


Fig. 5.7: Rapport B/Si pour deux températures de bain. La différence de température entre les deux échantillons traités XXL40 et XXL42 est de 150°C.

	Bore initial	Bore après traitement
XXL40	7.1 ppm	2.6 ppm
XXL42	13 ppm	2.3 ppm

Tab. 5.2: Analyse du bore au milieu des lingots après traitement.

5.1.3 Évaluation de la qualité du matériau obtenu

Pour évaluer la qualité photovoltaïque du matériau de silicium obtenu après purification par plasma, environ 50 kg de silicium ont été produit. Ce matériau a ensuite été fondu en deux lingots de 12 kg chacun afin d'être découpé en plaquettes pour effectuer des mesures de résistivité et de durée de vie, et servir à la fabrication de cellules solaires standards. Le travail de cristallisation et de découpage des lingots en plaquettes est effectué par la société norvégienne SINTEF. La fabrication des cellules est quant à elle l'œuvre du Fraunhofer ISE en Allemagne.

Cristallisation et caractérisation des lingots

Les lingots ont été cristallisés en utilisant les procédés traditionnels de solidification directionnelle. Les deux lingots de silicium multi cristallins obtenus présentaient une grande répartition colonnaire des grains ainsi qu'une densité de dislocation inférieure à 10^4 cm^{-2} . Des petits blocs carrés ont ensuite été découpés pour une première caractérisation. Celle-ci consiste à établir une carte de résistivité du sommet jusqu'à la base du lingot à l'aide d'une sonde. Les résultats obtenus montrent que la résistivité des lingots augmente de bas en haut pour atteindre $0.5 \Omega.cm$ à 15 mm du sommet, puis chuter ensuite. Cette augmentation est tout à fait surprenante : au cours de la solidification, le front de solidification se déplace de bas en haut ; les impuretés ayant un coefficient de ségrégation très faible tels que les impuretés métalliques sont entraînées vers la partie supérieure du lingot. La présence de ces impuretés augmente ainsi la conductivité électrique du matériau et par conséquent fait chuter sa résistivité.

Les plaquettes obtenus à l'aide de ce matériau présentent des taux d'impuretés plus élevés et des résistivités faibles par rapport aux plaquettes en silicium cristallin standard qui ont généralement une résistivité largement supérieure à $0.5 \Omega.cm$. Cela explique la chute de résistivité tout en haut du lingot mais pas l'augmentation observée entre la base et 80 % de la hauteur (figure 5.8). Ce comportement s'explique par des effets de compensation à l'intérieur du matériau. En effet, au cours de la solidification le bore ne ségrège pratiquement pas (coefficient de ségrégation : 0.8). La concentration de bore reste constante dans le lingot, en revanche le phosphore ségrège faiblement (coefficient de ségrégation : 0.3). La concentration de phosphore va donc progressivement augmenter jusqu'à égaler puis dépasser celle de bore. Ce phénomène a deux conséquences : lorsque la concentration des dopants (donneurs et accepteurs) est équivalente, des recombinaisons s'effectuent et le nombre de porteurs de charges diminue. Ce qui se traduit par une augmentation de la résistivité. Par contre quand la concentration des accepteurs est plus importante, les porteurs de charges sont moins mobiles.

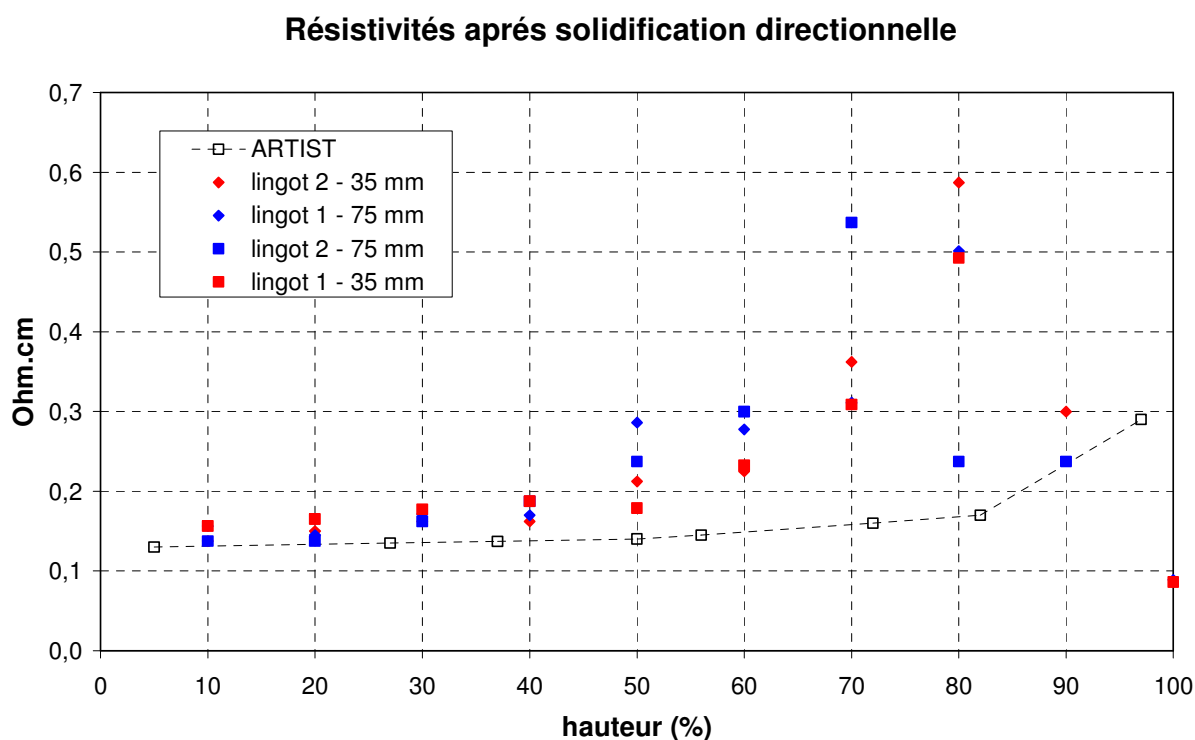


Fig. 5.8: Évolution de la résistivité de la base jusqu'au sommet des lingots.

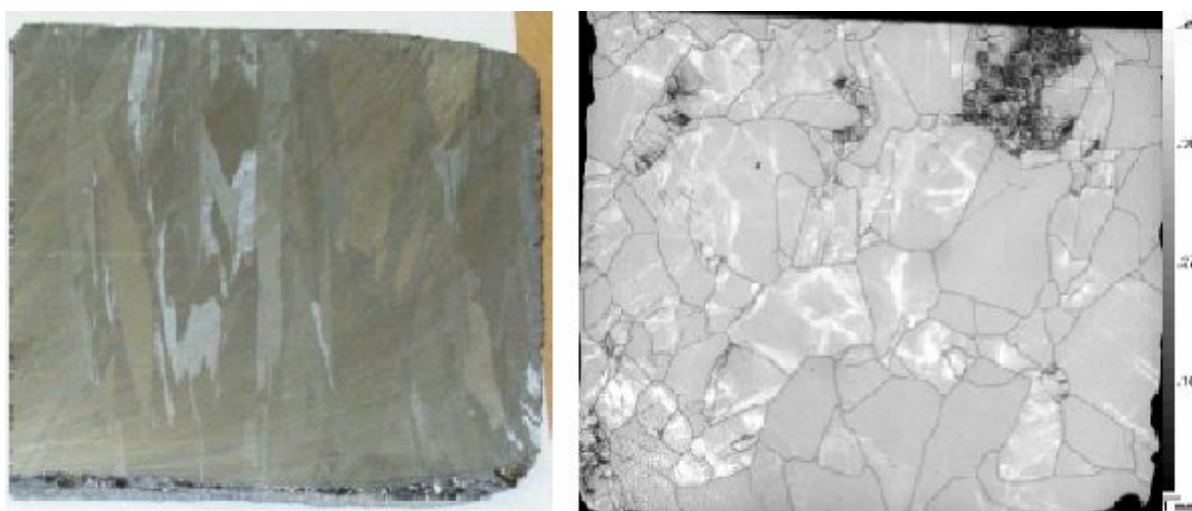


Fig. 5.9: A gauche une coupe du matériau obtenu après traitement par plasma, on observe la distribution colonnaire des grains. A droite une cartographie d'une plaquette du matériau obtenu par LBIC. Les zones blanches correspondent à des longueurs de diffusion supérieures à 120 et 150 $\mu.m$.

La concentration de carbone et d'oxygène est encore un à deux ordres de grandeurs supérieures à la limite souhaitée et risque de dégrader les performances photovoltaïques du matériau. L'analyse des plaquettes par LBIC montre que la longueur de diffusion est relativement faible (entre 20 et 30 $\mu.m$) comme le montre par ailleurs la cartographie des photocourants. Toutefois il n'y a pas de contraste important entre les grains et les contours de chaque grains sont nettement visibles. La faible longueur de diffusion peut être due aussi bien à la concentration élevée des dopants qu'au taux important d'oxygène et de carbone résiduel. D'autres analyses de caractérisation donnent une durée de vie des porteurs minoritaires comprise entre 0.3 et 1 $\mu.s$.

Tests sur les cellules

Une quantité représentative de plaquette a été sélectionnée pour fabriquer des cellules afin d'avoir une idée sur les performances photovoltaïques du matériau. Les résultats obtenus montrent que par rapport aux cellules standard en silicium multi cristallin, la plus grande différence réside dans le courant de court-circuit I_{cc} . Cela s'explique par la concentration importante des impuretés résiduelles. Celle-ci entraîne des effets de recombinaison qui altèrent la durée de vie des porteurs minoritaires. La faible résistivité donne des tensions de circuit ouvert élevées comparables à celles des cellules solaires standard. Le facteur de forme est quant à lui également comparable à celui des cellules standards. Par contre le rendement est faible du fait du courant de court circuit faible. La distribution du rendement en fonction de la position dans le lingot est indiquée dans la figure 5.10. Les rendements sont faibles au sommet des lingots, car dans cette partie que la concentration en impuretés est plus importante.

	$V_{co}(mV)$	$I_{cc}(mA/cm^2)$	FF	$\eta(\%)$
Lingot 1	610.6	23.13	0.768	11.3
Lingot 2	612	25.10	0.763	11.7

Tab. 5.3: *Caractéristiques des meilleures cellules obtenues sur les deux lingots.*

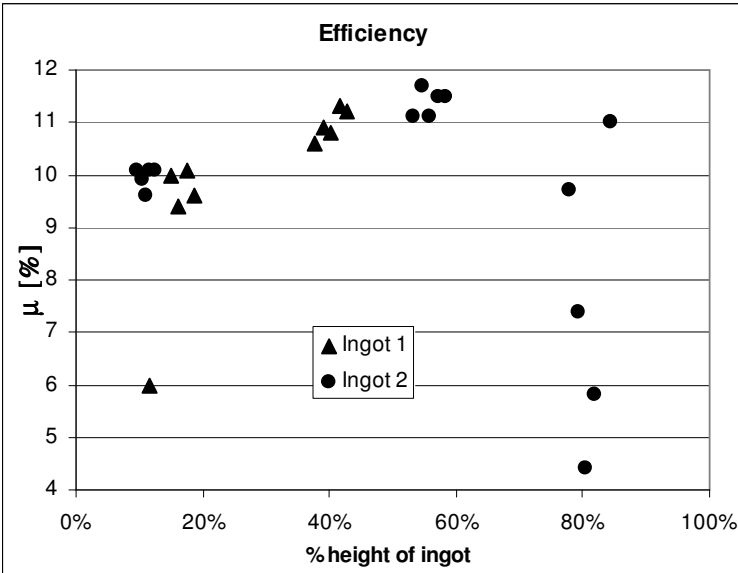


Fig. 5.10: Répartition du rendement en fonction de la position dans le lingot. La dégradation des rendements est très brutale au sommet du fait des effets de compensation.

5.1.4 Conclusion

Les résultats obtenus par la purification du silicium UMG sont très prometteurs au vue de la réduction du temps de purification par rapport à celui du matériau utilisé dans le projet ARTIST. Des cellules solaires en silicium multi cristallin d'un rendement de 11.7 % ont été réalisées. Actuellement la capacité maximale de travail à l'échelle du laboratoire a été atteinte. Une installation pilote est actuellement en étude pour d'autres développements et une transposition à l'échelle industrielle.

5.2 Matériau RESiCLE

Cette partie récapitule tout le travail effectué sur ce matériau au fil de ses différentes évolutions.

5.2.1 Matériau initial très chargé en PEG

Les photos de la figure 5.11 présente le matériau utilisé dans le cadre du projet RE-SiCLE. Ce matériau dans cet état n'est pas utilisable directement dans la phase de purification. Par ailleurs, compte tenu de sa composition notamment en carbone et en fer, des traitements supplémentaires sont indispensables pour réduire la concentration de ses polluants.



Fig. 5.11: *Le matériau à différentes étapes du traitement : A gauche les slurries te qu'ils sont récupérés après la phase de sciage des blocs, à droite le sludge obtenu après centrifugation.*

Le pré traitement

Le but de cette phase est de préparer le matériau à un traitement par plasma pendant la phase de purification. Dans les chapitres précédents nous avons vu que le matériau se présente sous forme de boue très visqueuse et peu maniable. Par ailleurs le traitement de celle-ci à des températures très élevées pourrait entraîner son oxydation. La phase de purification plasma se prête plus facilement à un matériau sec. Cette étape a donc pour but :

- d’extraire toutes les matières organiques contenues dans le matériau grâce à un chauffage doux dans un premier temps,
- de le faire fondre afin d’obtenir après refroidissement un matériau compact. Le compactage doit permettre de travailler avec un matériau plus dense. En effet, lorsqu’on utilise le matériau sous forme de poudres, à l’état liquide la quantité de matière à l’intérieur du creuset est très faible et n’est pas suffisante pour que le traitement commence. Ce déficit est comblé par une phase de rechargement. La nature physique du matériau initial peut jouer sur le temps de rechargement.

L’installation : La pré fusion se fait à l’aide d’un traitement thermique par induction. Le matériau à chauffer est introduit dans un creuset en graphite et c’est ce dernier qui couple avec l’inducteur, puis transmet l’énergie à la charge par conduction. Le schéma du principe comprend :

- Le générateur à triode capable de délivrer une puissance de 100 KW pour une gamme de fréquence allant jusqu’à 300 kHz,
- le coffret d’adaptation d’impédance qui comprend un transformateur de tension, un transformateur grille pour la boucle de réaction et une batterie de condensateur,
- l’inducteur en cuivre refroidi par une circulation d’eau interne, parcouru par un courant alternatif de pulsation ω .

L’ensemble inducteur, creuset, charge et condensateur forme un circuit électrique oscillant de type RLC. R_t et L_t sont respectivement la résistance et l’inductance du système inducteur, creuset et charge. Pour optimiser l’installation et choisir la fréquence de travail appropriée, les paramètres électriques doivent vérifier la condition de résonance du circuit oscillant. A la résonance :

$$L_t C \omega^2 = 1 \quad (5.2)$$

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (5.3)$$

est la pulsation du signal électrique. Les transferts thermiques entre le creuset et la charge sont conditionnés par la profondeur de pénétration du champ magnétique à l’intérieur du matériau (épaisseur de peau). L’utilisation optimale du générateur nécessite que l’impédance du circuit oscillant Z_c soit égale à celle du générateur Z_g .

$$Z_g = Z_c \quad (5.4)$$

$$Z_c = \frac{L}{R_t C} \quad (5.5)$$

Par conséquent, le rapport de transformation K du transformateur amont du circuit RLC doit satisfaire à la relation :

$$Z_c = K^2 \times Z_g \quad (5.6)$$

cela permet d'augmenter l'impédance vue du générateur.

Le choix de la fréquence de travail : Il conditionne la profondeur de pénétration et assure la localisation de la source thermique plus ou moins au voisinage de la surface du creuset (ou du matériau dans le cas d'un chauffage direct). C'est lui qui détermine le générateur à utiliser. Dans notre cas, seul le creuset couple avec l'inducteur, donc l'épaisseur de peau doit être inférieure à l'épaisseur du creuset.

Dans notre cas le chauffage se fait par induction en couplant sur le creuset seul (chauffage indirect). L'épaisseur de peau doit donc être inférieure à l'épaisseur du creuset, elle est donnée par la relation :

$$\delta = \sqrt{2/(\mu \times \sigma \times \omega)} \quad (5.7)$$

$$\sigma \approx 12.10^5 \Omega^{-1} m^{-1} \quad (5.8)$$

$$\rho \approx 1000 \mu\Omega.cm \quad (5.9)$$

En introduisant la résistivité et la fréquence f, on obtient :

$$\delta_{mm} = 50 \sqrt{\rho_{\mu\Omega.cm} / f_{Hz}} = 50 / \sqrt{f_{kHz}} \quad (5.10)$$

. Il faut $\delta \prec = 10m$, soit $f \succ 25kHz$.

Le transfert thermique : La maîtrise du transfert thermique entre l'inducteur et le matériau permet de définir la puissance nécessaire au traitement recherché. Elle permet en outre de définir la forme et la constitution de l'inducteur et de l'adapter correctement au générateur. On souhaite chauffer suffisamment jusqu'aux environs de $1700^\circ C$. On peut observer deux types de pertes :

Les pertes radiatives : On les estime en remplaçant l'ensemble creuset+poudre par un corps gris cylindrique (DxH) d'émissivité 0.8 (environ égale à celle du graphite), à température $T_1 = 2000 K$ rayonnant vers $T_0 = 300^\circ K$. Si on néglige T_0^4 devant T_1^4 , on obtient les pertes radiatives :

où $\sigma = 5.67e^{-8}$ est la constante de Stefan, et $S_{rad} = \pi.D.H + \pi.D^2/4$ est la surface rayonnante (le fond est en contact avec un support réfractaire donc ne rayonne pas) On obtient $P_{rad} = 36.3kW$, auxquels il faut ajouter :

les pertes par conduction :

$$P_{cond} = \left(\frac{\pi.D^2}{4} \right) . k_{SiO_2} \frac{T_1 - T_0}{e_{SiO_2}} \quad (5.11)$$

$P_{cond} = 0.8kW$ $e_{SiO_2} = 3cm$ est l'épaisseur du support, $k_{SiO_2} = 2W/m/K$ est sa conductivité thermique, les pertes par convection : $P_{conv} = 0.7kW$ La puissance totale nécessaire pour chauffer charge est donc d'environ 38 kW. La puissance électrique à fournir est donc

d'environ 60 kW, puisque un tiers de la puissance électrique est perdue par effet joule dans le générateur et dans l'inducteur. L'inducteur, de diamètre environ $D_{ind} = 120mm$, est construit en spires 10/12 pour assurer un bon refroidissement. On ajuste les capacités en fonction du nombre de tours pour obtenir la fréquence voulue. A titre d'exemple, avec $n = 6$ spires réparties sur une hauteur $H_{ind} = 120mm$ (8 mm entre spires), l'inductance est donnée par la formule de Nagaoka :

$$L = \left(\frac{\mu \cdot n^2 \cdot S}{K_{nag} \cdot H_{ind}} \right) \quad (5.12)$$

$$\mu = 4\pi \cdot 10^{-7} SI \quad (5.13)$$

$$K_{nag} = 1 + 0,44 * \left(\frac{D_{ind}}{H_{ind}} \right) \quad (5.14)$$

$$S = \pi \cdot \frac{D_{ind}^2 - (D - 2e)^2}{4} \quad (5.15)$$

est la section de passage du flux magnétique. On obtient :

K_{nag}	$S(m^2)$	$L(\mu.H)$	f(kHz)	$C(\mu.F)$
1.44	0.0007	1.9	30	15

Tab. 5.4: Récapitulatif des grandeurs calculées.

L'impédance à la résonance du circuit oscillant défini ci-dessus est L/RC , où R est la résistance apparente de l'inducteur couplé à sa charge (Z et/ou R sont mesurables au décrémenteur). Avec les valeurs typiques de $R = 10$ à $20 m$, on obtient $Z = 6$ à 12 , ce qui peut facilement être adapté au générateur d'impédance de sortie 6 par le transformateur d'adaptation.

Réalisation et adaptation d'impédance : L'inducteur est conique et contient 6 spires en tube de diamètre 10mm (interne) contre 12mm (externe). Les mesures d'impédances au décrémenteur avec creuset en place et capacités donnent pour $C = 18 \mu.F$, $L = 2.4 \mu.H$, $f = 24.2kHz$, $R = 111 m.\Omega$ et $Z_{co} = 1.179$.

L'adaptation au générateur d'impédance 7Ω nécessite un transformateur abaisseur de tension de rapport $\sqrt{7/1.179} = 2.43$, soit un rapport de $8/3 = 2.66$. Le transformateur grille (retour vers le générateur) doit en principe avoir le rapport inverse (0.375) : soit environ $20/58 = 0.345$.

La résistance mesurée de $110 m\Omega$ est supérieure aux valeurs « classiques » de 10 à 20 $m\Omega$ à cause du creuset graphite, qui agit comme un secondaire de transformateur très résistif (alors qu'en général on travail avec des creusets et/ou charges métalliques, beaucoup moins résistifs).

Description du montage

Le dispositif expérimental comprend :

- Une enceinte dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau. Des hublots sont disposés sur les portes latérales et permettent d'observer le déroulement de l'expérience et d'effectuer des mesures de température.
- à l'intérieur de l'enceinte se trouve un creuset en graphite qui repose sur une plaque en silice. Sa capacité maximale est d'environ 1 kg de sludge. Des thermocouples sont fixés sur le creuset et trempés dans la charge.
- Au dessus du creuset est fixé une hotte reliée à un tube refroidi également soit par l'air froid, soit par de l'eau. Le rôle de cette hotte est de diriger les gaz formés pendant le chauffage à l'intérieur du creuset à travers le tube refroidi vers l'extérieur de l'enceinte. Le tube refroidi sert à abaisser la température des gaz une phase de condensation plus tardive.
- A la sortie de l'enceinte se trouve un réfrigérant en verre. Il sert à condenser les gaz à l'intérieur d'un ballon en verre pour éviter de les rejeter dans l'atmosphère. Toutefois quand le débit des gaz formés un trop important, le passage à travers le réfrigérant n'est pas suffisant pour les condenser en totalité. La partie restante est évacuée vers l'extérieur.

Protocole expérimental

Le matériau à traiter est soigneusement pesé puis introduit dans le creuset. L'expérience se déroule sous atmosphère d'argon. Pour éviter l'oxydation des échantillons, une pompe permet de faire le vide. Celui-ci étant fait, on injecte progressivement de l'argon jusqu'à ce qu'il y ait une surpression dans l'enceinte (de 0.02bar à 0.1bar) de manière à ce que les gaz formés au cours de l'expérience soient facilement expulsés hors de l'enceinte. Le débit d'argon oscille généralement entre $0.8\text{Nm}^3/\text{h}$ et 3 voire $4\text{Nm}^3/\text{h}$ en fonction de la densité du nuage gazeux dans l'enceinte. L'expérience s'effectue selon deux paliers de température :

La charge est dans un premier temps chauffée à une température inférieure à 400°C afin d'éliminer progressivement par évaporation toutes les matières organiques (huile de coupe, eau). Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple fixé sur la hotte et qui plonge dans la charge. Cette étape permet d'éviter un traitement thermique violent susceptible de causer l'oxydation de la charge. La quantité de fumées à l'intérieur de l'enceinte donne des informations sur l'état d'avancement du séchage. Dès qu'il n'y en a presque plus, la hotte est remontée de manière à l'éloigner du rayonnement du creuset pendant le chauffage à haute température, et de libérer le champ de visée du pyromètre.

Dans la seconde étape, la température est élevée jusqu'à environ 1500°C . L'objectif est faire fondre la charge de sorte qu'elle se compacte après refroidissement. L'augmentation de la puissance se fait par régulation d'intensité, elle se fait par palier de 0.5 ou 1 ampère jusqu'à 8A (intensité maximale atteinte actuellement) environ toutes les 5 minutes. La correspondance puissance-température est assurée par un thermocouple dans les basses températures et par le pyromètre dans la seconde phase. La première phase dure entre 1 heure et 1h30 en fonction du volume de la charge

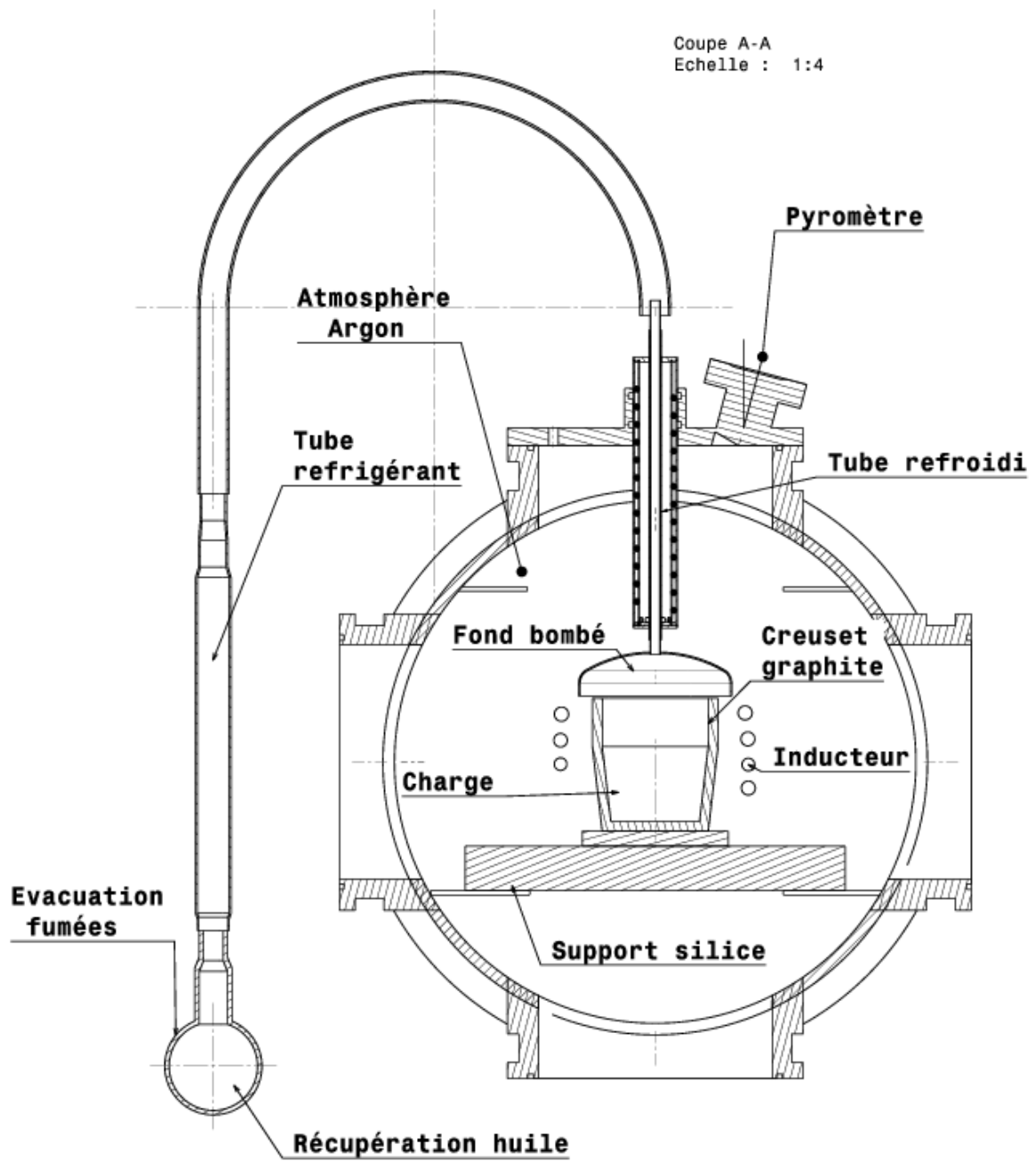


Fig. 5.12: Schéma du dispositif expérimental.

5.2.2 Séchage et compactage des boues : Utilisation du matériau original

Les résultats obtenus dans cette première série sont assez encourageants. Ils permettent d'atteindre le premier objectif qui consiste à sécher la boue. On obtient donc un matériau dépourvu de matière organique et plus maniable. Le matériau initial a perdu plus de 30% en masse. Le graphe ci-dessous donne les résultats de l'analyse élémentaire de ce nouveau matériau. On constate tout de même un taux de 0.50 g de carbone organique. L'efficacité du chauffage réside en grande partie dans la durée de celui-ci. On constate également une diminution de la quantité de silicium, elle peut s'expliquer par une évaporation sous forme SiO. Ce dernier se forme à partir de 900°C. En revanche la seconde phase de chauffage ne donne pas le résultat escompté. On observe l'apparition de petites billes de silicium à l'intérieur d'une matrice de carbure de silicium. Leurs dimensions dépendent à la fois du temps et de la température de chauffage. La charge est composée de multiples petits grains de très petite dimension qui n'ont visiblement pas eu le temps de coalescer. Par rapport au matériau initial, les résultats sont encourageants comme le montre les figures ci-dessous. La quantité de PEG a presque totalement disparue.

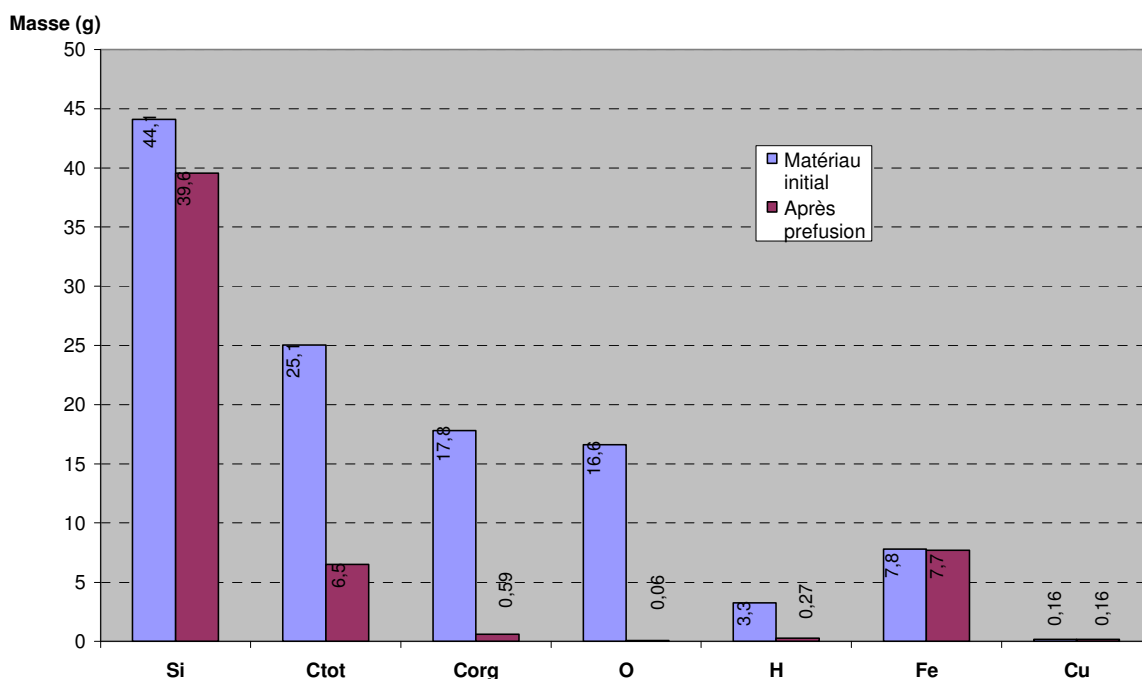


Fig. 5.13: Graphe comparatif de l'analyse élémentaire d'un échantillon avant et après pré fusion.

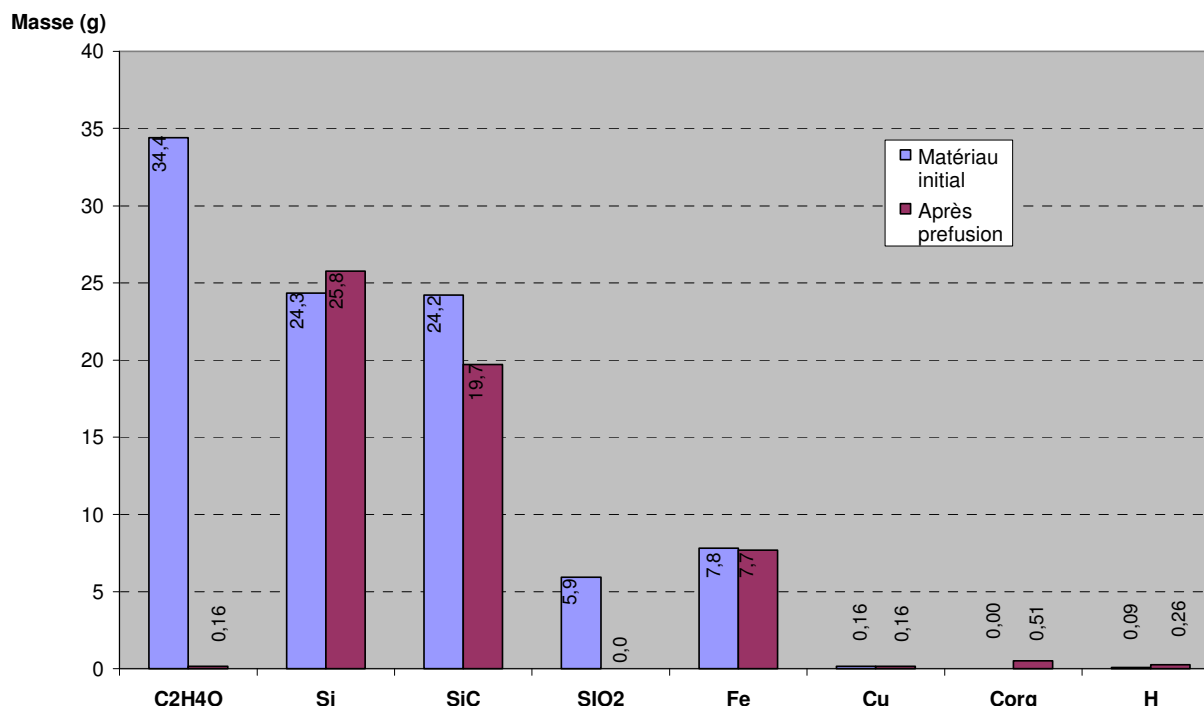


Fig. 5.14: Reconstitution des différentes espèces chimique au sein de l'échantillon.

5.2.3 Utilisation d'un matériau ayant subi des lavages acides

Le matériau utilisé est différent de celui des expériences précédentes. Il a subi plusieurs lavages à l'acide et à l'eau afin d'extraire le fer, puis a été séché. Néanmoins les analyses (figure 5.13) et les reconstitutions (figure 5.14) effectuées révèlent qu'il reste tout de même des résidus liquides.

La première phase de chauffage est beaucoup plus courte. Elle est suivie progressivement d'un chauffage plus important jusqu'à atteindre 1500°C dans un premier cas (figure 5.15 gauche) pendant 15 mn et 1650°C dans le second cas (figure 5.15 droite) pendant 13mn. La durée du traitement à de telles températures est limitée par le refroidissement de l'enceinte.

Les résultats sont meilleurs que dans la série précédente car les germes de silicium qui apparaissent sont de taille plus importante et la matrice de SiC dans laquelle ils se trouvent est beaucoup plus réduite. Par ailleurs, on observe un dégazage important qui correspond à une volatilisation de silicium sous forme de SiO. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faut donc :

- augmenter la température de chauffe de manière à obtenir une meilleure coalescence du silicium et mieux réduire le SiC,
- réduire la volatilisation du silicium en faisant réagir le SiO qui se forme. C'est précisément ce qui se passe dans le procédé métallurgique de production de silicium.

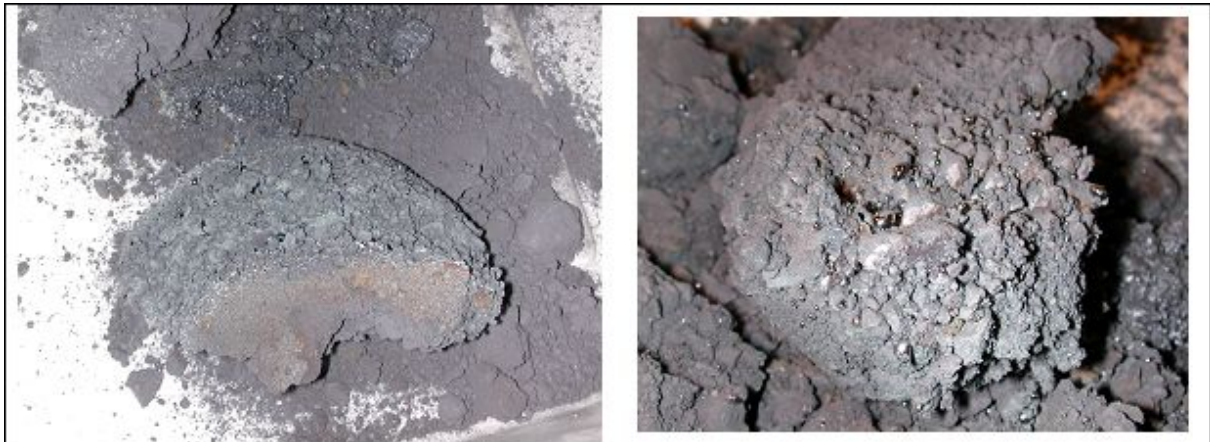


Fig. 5.15: *A gauche l'échantillon après chauffage à 1500°C pendant 15 mn et à droite, l'échantillon après chauffage à 1650°C pendant 13 mn.*

5.2.4 La seconde version du matériau

Les lavages acides pour l'élimination du phosphore

Le but de ces lavages est d'extraire le phosphore contenu dans les poudres. Ce phosphore a été introduit dans le matériau lors de la phase d'élimination du fer. On analysera également l'impact des lavages sur l'élimination du fer. Les lavages sont effectués au moyen d'acide chlorhydrique et d'ammoniac. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

1. Mise en solution d'une certaine quantité de poudre dans HCl ou HNO₃,
2. agitation pendant un temps déterminé,
3. arrêt de l'agitation et mise en décantation (minimum 2h),
4. prélèvement d'une partie du liquide décanté et analyse par ICP, puis mise en corrélation avec les résultats des analyses des solutions acides seules.

Les concentrations des acides sont les suivantes : 0.1 M et 0.02 M pour HNO₃, et 1 M, 0.1 M et 0.02 M pour HCl. La figure 5.16 présente les résultats des analyses obtenues.

- A concentration égale, le rinçage par HNO₃ est plus efficace que celui par HCl en ce qui concerne le Phosphore ; quand bien même la durée de rinçage est légèrement plus longue pour HNO₃ (environ 2h20 pour 0.1 M).
- Par contre l'efficacité sur les taux de Fe semble équivalente pour les deux acides. L'étude de l'influence de la durée du rinçage sur l'élimination du phosphore et du fer montre (figure 5.17) que celui-ci est efficace quand la durée de lavage est comprise entre 3 et 4h.

Ces résultats montrent que le phosphore contenu dans les poudres peut être traité au moyen de lavages en utilisant du HCl ou du HNO₃.

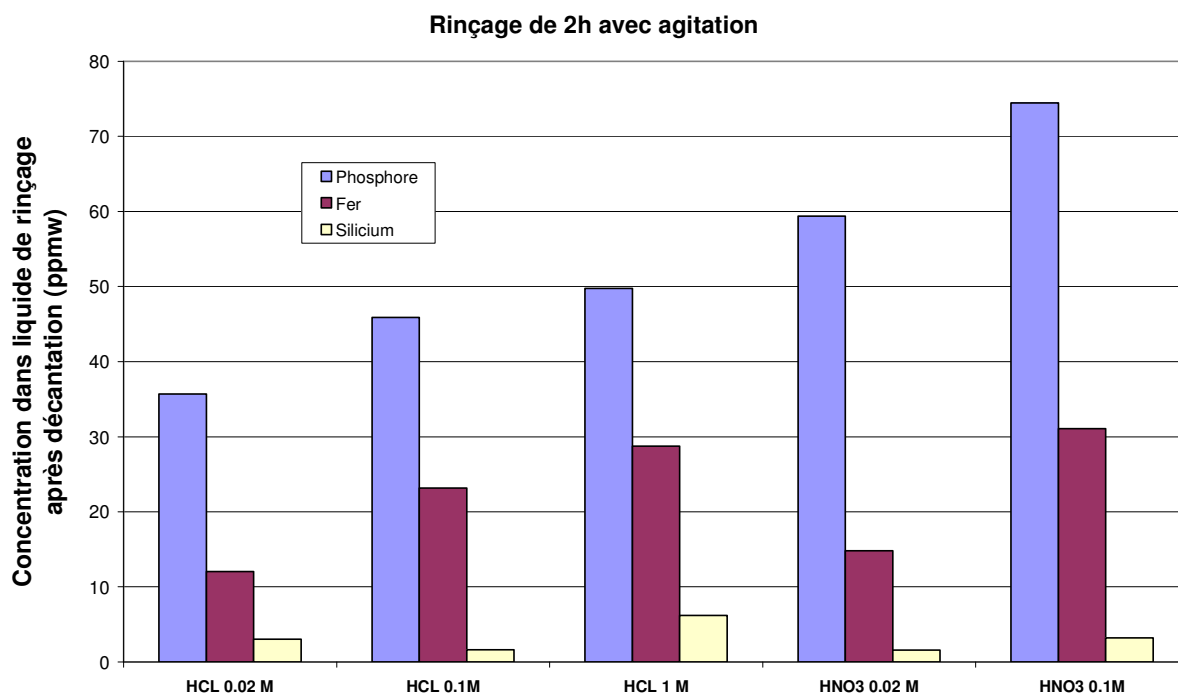


Fig. 5.16: Résultats des analyses des liquides de rinçage pour différentes concentrations d'acides.

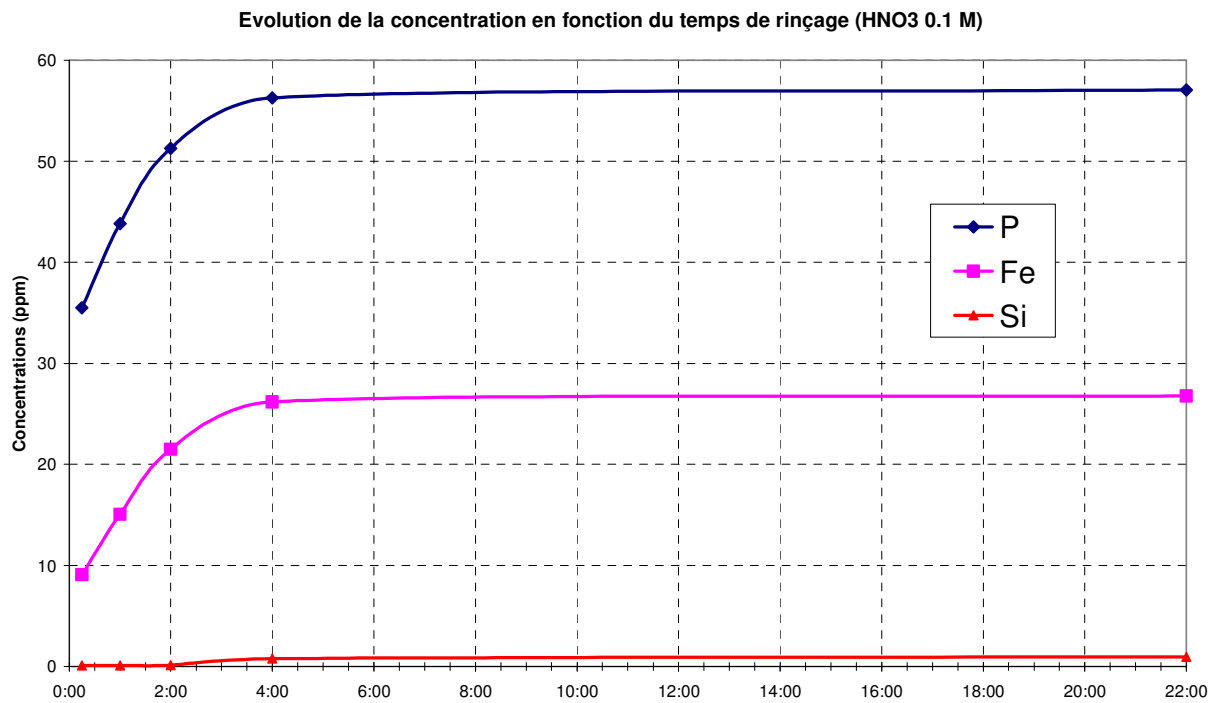


Fig. 5.17: Influence de la durée de rinçage en utilisant HNO_3 à 0.1 M.

5.3 Le traitement plasma

Deux types de traitement ont été effectués, d'abord des tests de fusion afin d'observer le comportement de des différents types de matériau sous plasma et des test de traitement proprement dit.

5.3.1 Travail de fusion du matériau

Matériau issu de la pré fusion

Pour cette expérience, le matériau issu du procédé de pré fusion a été utilisé. L'expérience a duré 10 mn au cours desquelles on a pu observer l'impact du faisceau du plasma sur cette charge. Aucune fusion n'a eu lieu et d'épaisses fumées sombres se sont déposées à l'intérieur de l'enceinte. Dans cet état, ce matériau est difficilement exploitable. En réalité, il s'agit d'une matrice de carbure de silicium à l'intérieure de laquelle sont emprisonnées les particules de silicium. Les données thermodynamiques indiquent que le carbure de silicium n'existe pas sous forme liquide, par contre à haute température (supérieure à 3200°C), il se volatilise. C'est la raison pour laquelle on observe un dépôt de carbone dans le fond de l'enceinte.



Fig. 5.18: *Matériau issu du procédé de pré fusion après exposition sous plasma.*

Poudres HCT

Quelques grammes de poudres HCT ont été utilisés pour cette expérience. L'expérience a dure 13 mn. Son but est de voir le comportement des poudres vis-à-vis du plasma. On observe l'apparition de fumées dans l'enceinte, mais moins épaisses que dans l'expérience précédente. Cette observation est confirmée par l'état des dépôts. Par ailleurs un cratère s'est formé et présente des zones plus brillantes que d'autres. La poudre initiale s'est transformée en un matériau solide, signe d'un début de fusion de la charge à la surface. L'expérience suivante a donc été de tenter de faire fondre totalement la charge en ajoutant à la charge, pour favoriser le mouillage des poudres, des « scraps » de silicium (résidus d'éboutage des lingots).



Fig. 5.19: *Poudre HCT après exposition sous plasma.*

Mélange poudre HCT et scraps

Pour cette expérience, un mélange contenant 480 g de poudre HCT et 120 g de scraps de silicium ont été utilisés. Le volume de la charge a été réduit car il s'agit simplement d'un test et les proportions des deux constituants de la charge ne respectent pas de règle stoechiométrique précise. Il en est de même de la pureté des scraps. En revanche la hauteur des différentes couches (scraps et poudres) à l'intérieur du creuset a été mesurée. Les scraps sont disposés à la surface de la charge en contact direct avec le plasma. La fusion des scraps se fait très rapidement et le couplage avec l'inducteur MF est réalisé. Les poudres sont alors amenées par brassage vers la masse liquide de silicium. On observe également comme dans les expériences précédentes, l'apparition de fumées à l'intérieur de l'enceinte. Après 27 minutes de chauffage à une puissance MF de 27 kW, on observe la remontée lente et régulière d'une masse solide vers le sommet du creuset. Ce comportement pourrait être dû à la formation de bulles de gaz à l'intérieur de la charge, favorisée par l'augmentation de la puissance MF. Ces gaz peuvent avoir plusieurs provenances : Les résidus d'acides phosphoriques et d'eau provenant des différents procédés ayant permis d'éliminer le fer, du SiO qui s'est formé pendant le chauffage, etc. La charge finale obtenue pèse 280 g. Elle est composée de 120 g de scraps initiaux et de 160 g provenant des poudres. Une coupe de la masse fondue après refroidissement montre la présence de poches de gaz et accreditte l'hypothèse énoncée précédemment. Par ailleurs cette coupe fait apparaître globalement deux types de zones : L'une grise claire composée en grande partie de silicium, et une seconde plus foncée semblant être du carbure de silicium.

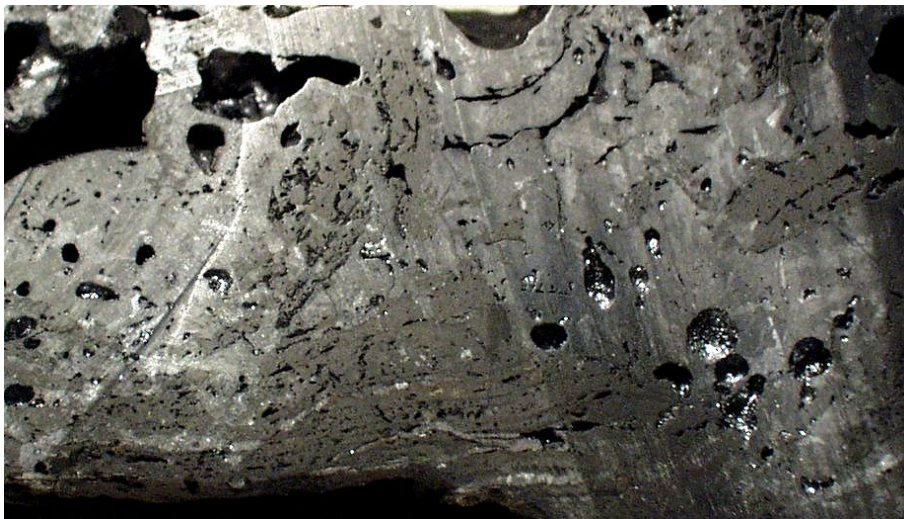


Fig. 5.20: *Vue d'une coupe de l'échantillon du mélange poudre HCT et scraps.*



Fig. 5.21: *Vue d'une coupe de l'échantillon du mélange poudre HCT et scrapes.*

Conclusion

Cette première série d'expériences nous permet de tirer les conclusions suivantes : Le matériau issu du procédé de pré fusion ne peut pas être utilisé tout seul en l'état, car la matrice de carbure de silicium empêche le mouillage des grains de silicium et par conséquent la fusion de la charge. L'utilisation d'une charge de silicium pour créer une zone fondue pourrait peut être fournir une solution.

Les poudres HCT peuvent être utilisées sans nécessairement passer par la phase de pré fusion, à condition toutefois de les mélanger à du silicium en surface, pour assurer l'obtention initiale d'un liquide, réaliser le couplage avec l'inducteur MF et entraîner par brassage des poudres vers la zone fondue de silicium.

La compréhension des mécanismes de formation des gaz à l'intérieur de la charge est un des points clef du procédé.

5.4 Les autres procédés envisagés

5.4.1 Traitement métallurgique

Il s'agit ici de traiter les poudres en utilisant le même principe que celui appliqué dans le procédé métallurgique de production de silicium. Ce procédé consiste à effectuer un traitement thermique sur une charge en créant à l'intérieur de celle-ci un gradient de température. A la base de la charge, la température est de 2000°C, tandis qu'au sommet, elle est de 1000°C. L'efficacité du procédé réside dans la gestion des gaz qui se forment pendant le traitement. Le SiO qui se forme dans la zone de haute température permet en traversant la charge de réduire le SiC.

Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un peu similaire à celui utilisé dans le pré traitement. Le creuset chaud en graphite est remplacé par une cage froide. Elle permet de faire écran au rayonnement émis par la charge et d'assurer un meilleur refroidissement de l'enceinte. Un garnissage de silice placé entre la charge et le creuset froid permet de réduire les pertes thermiques et fait office de creuset chaud. Le couplage entre l'inducteur et la charge se fait par le biais d'un suscepteur en graphite placé au fond du creuset. La chaleur est transmise par conduction entre le graphite et la charge. Un thermocouple branché sur le suscepteur permet d'assurer le contrôle de la température. La température à la surface du bain est quant à elle contrôlée par un pyromètre. Enfin le contrôle des gaz de sortie se fait au moyen de l'ICP.

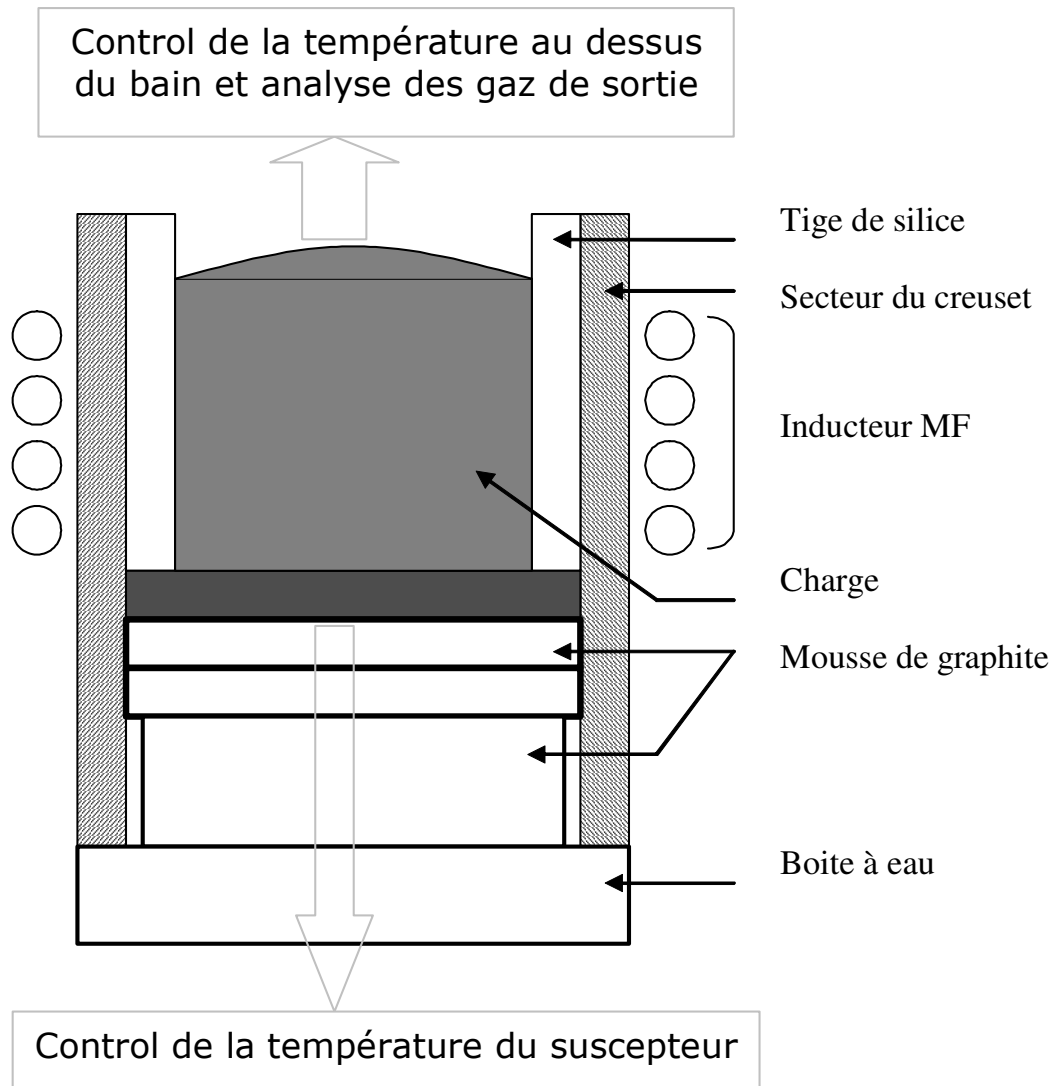


Fig. 5.22: Schéma du dispositif expérimental utilisé.

La détermination de la puissance de chauffe maximale se fait en branchant le thermocouple directement sur le suscepteur graphite et en faisant varier progressivement la puissance injectée. Le graphe de la photo 5.24 montre que pour travailler au dessus de 2000°C , il faudra injecter une puissance supérieure à 60 kW .

Les résultats



Fig. 5.23: *Vue de la charge à la fin de l'expérience. Sur la partie supérieure, on voit clairement la cavité formée par les gaz qui se sont formés.*



Fig. 5.24: *Partie basse du suscepteur graphique.*

Conclusion

Cette expérience peut être un excellent moyen de réduire le SiC contenu dans le matériau à traiter. L'ajout de silice permet non seulement d'apporter de l'oxygène, mais aussi de moins entamer le silicium provenant de la charge lors de la formation du SiO. Toutefois, l'obtention d'une quantité plus importante de silicium passe nécessairement par une meilleure gestion du SiO qui se forme et la mise en place au niveau du susceptible d'un système de collecte du silicium qui se forme. L'une des solutions consisterait à transformer la poudre par presse en petites billettes ou pastilles de manière à avoir une meilleure porosité.

5.4.2 Dilution dans du silicium

La difficulté étant d'obtenir un bain liquide au sein duquel le matériau à traiter puisse être brassé, on a envisagé de diluer le matériau dans du silicium.

Simulation $Si + SiC$

Ces tests ont eu principalement pour but de simuler le traitement du matériau réel en le remplaçant par un matériau témoin fait de silicium et de poudre de SiC.

Détermination du seuil de SiC tolérable

Cette expérience a pour but de déterminer le seuil de carbure de silicium à ne pas dépasser pour pouvoir assurer l'obtention d'un bain liquide au sein duquel la purification de la charge pourra se faire. On utilise pour cela un matériau témoin qui permet de simuler le vrai matériau. Il s'agit d'un mélange entre du silicium sous forme des grains (1 à 10 mm) et de la poudre de carbure de silicium pure (20 $\mu.m$). L'avantage est de pouvoir doser la proportion de SiC dans le mélange. Pour cette expérience, 4% de SiC ont été utilisés. L'ajout d'oxygène permet d'améliorer l'élimination du carbone. La figure ci-dessous montre que le signal de carbone capté par l'ICP augmente lorsqu'on injecte de l'oxygène, et diminue brutalement à la fin du traitement. On observe par ailleurs l'émission d'un signal de silicium qui correspond à une forte évaporation. Ces observations sont conformes aux résultats de l'étude thermodynamique. Après la solidification de la charge à la fin du traitement, on constate qu'il n'y a pas d'inclusions dans la charge ; le mélange s'est complètement homogénéisé.

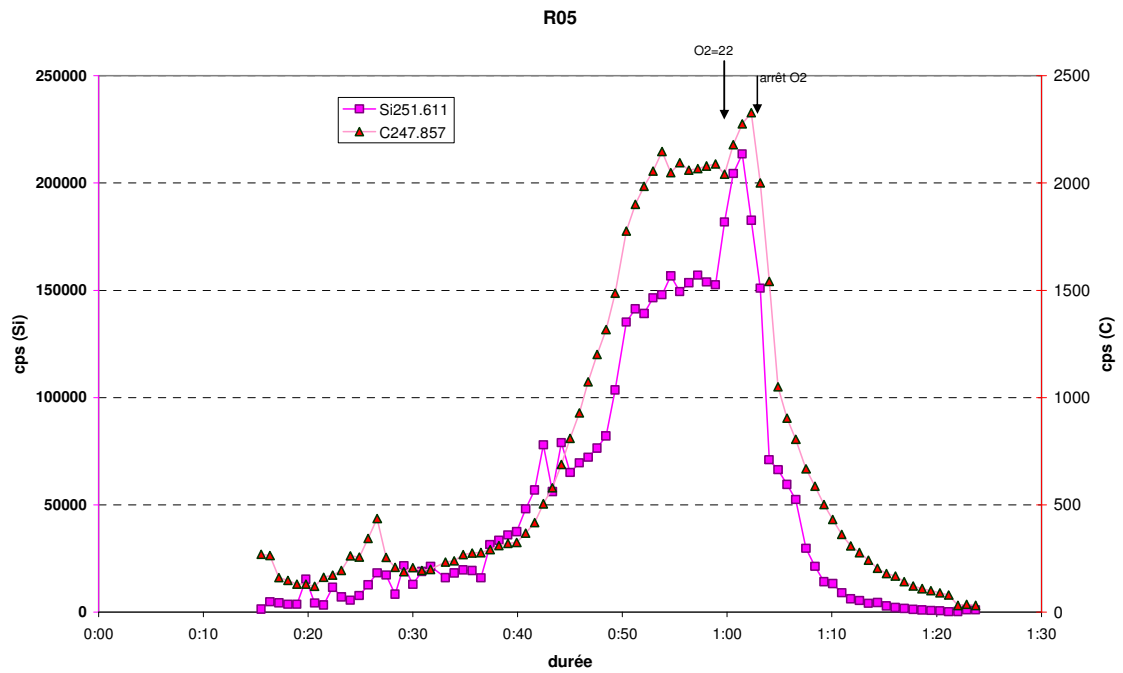


Fig. 5.25: Evaporation du carbone et du silicium sous un traitement d'oxygene.

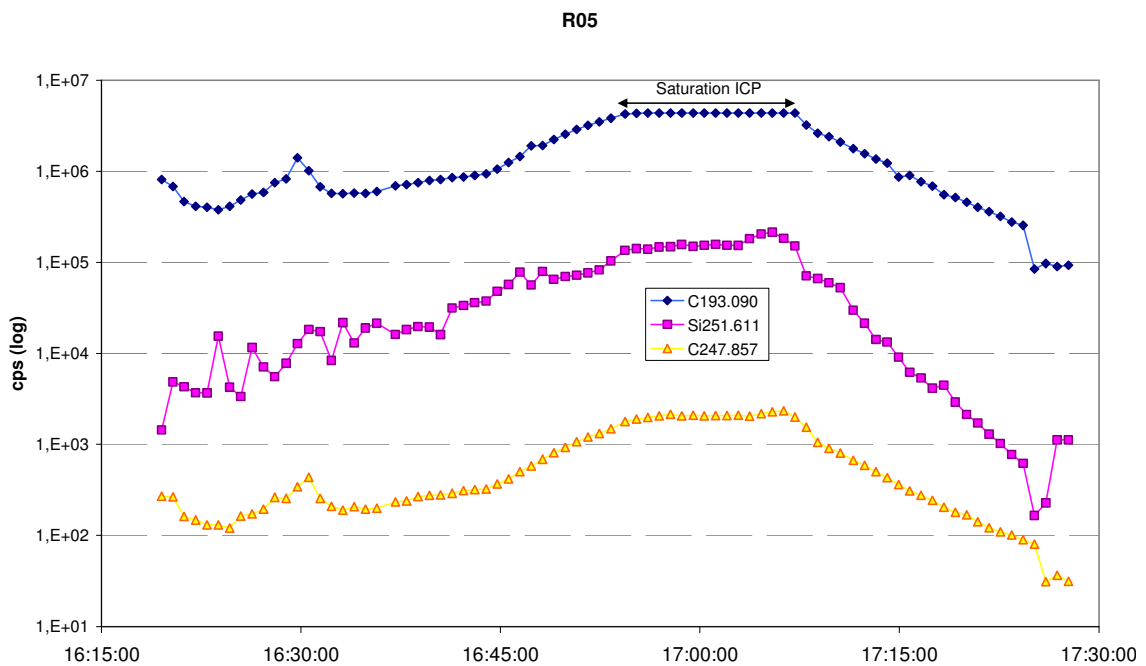


Fig. 5.26: Signaux émis par l'évaporation du carbone et du silicium.

5.4.3 Traitement du SiC dans les conditions de purification

Cette expérience a été réalisée afin d'augmenter la proportion initial de SiC dans le mélange et de travailler dans les conditions normales du traitement de purification. La charge de départ est composée de 100 g de SiC et d'environ 900 g de silicium, soit environ 10% de SiC contre environ 4% dans l'expérience précédente. Pour cette expérience on a utilisé du silicium de qualité électronique afin de s'assurer de la pureté de la charge initiale. Le traitement se fait après 2 heures consacrées à la fusion de la charge. Le traitement effectué est différent du précédent car il y a non seulement injection d'oxygène, mais aussi d'hydrogène. L'hydrogène permet d'augmenter les échanges thermiques entre le plasma et la charge ce qui favorise l'élimination du SiC. Après 1h38 d'expérience, on observe l'apparition brusque d'une masse solide à la surface de la charge. Cet « iceberg » flotte assez largement à la surface du silicium liquide. La densité de cet agrégat est vraisemblablement inférieure à celle du silicium. Après plus d'une dizaine de minutes sous plasma à une puissance de 40 kW, « l'iceberg » ne fond toujours pas. Il pourrait s'agir d'un agrégat de SiC contenant des gaz. Dès le début de l'injection d'oxygène, on observe une augmentation du signal en carbone qui va dans le sens d'une présence importante de carbone dans « l'iceberg ». La décroissance du rapport C/Si est bien visible et coïncide avec la diminution de la taille de « l'iceberg ». Le lingot obtenu après traitement pèse environ 1.7 kg, le silicium supplémentaire provient du rechargement à partir du distributeur.



Fig. 5.27: *Vue de la masse liquide. On observe le changement de l'interface suite à l'injection de l'oxygène et de l'hydrogène.*

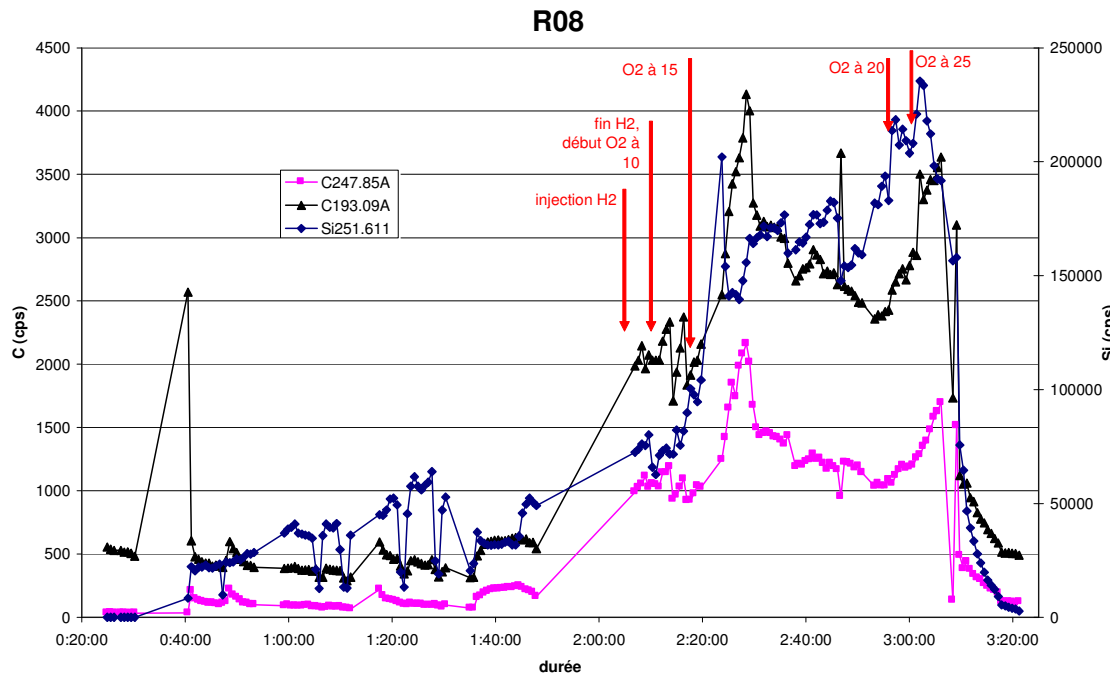


Fig. 5.28: Signaux d'évaporation du carbone et du silicium analysés par l'ICP lors de la première expérience.

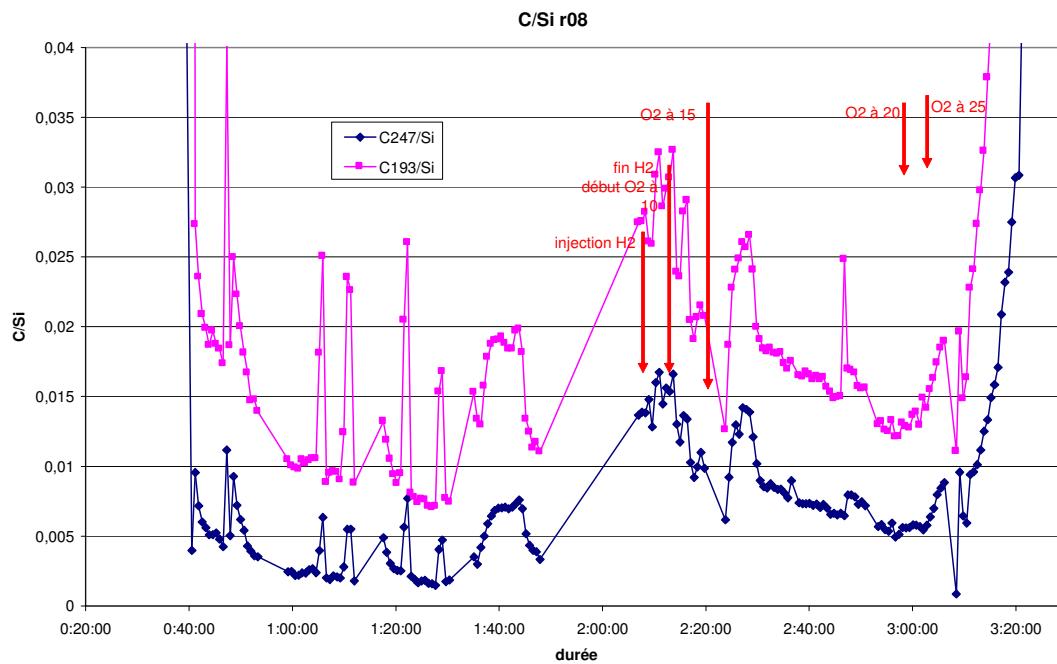


Fig. 5.29: Évolution du rapport C/Si pendant la volatilisation du carbone et du silicium lors de la première expérience.

Traitement du mélange poudre HCT et scraps

Les études précédentes effectuées à partir d'un matériau témoin ont montré qu'il est possible d'éliminer le carbone contenu dans un matériau de silicium jusqu'à un taux d'environ 10%. Au delà, la durée du traitement est très importante et occasionne des pertes en silicium. La compétitivité du procédé dépend de la quantité de silicium récupérée. Les travaux suivants ont pour but d'utiliser le matériau HCT et d'effectuer des bilans de masse sur la quantité de silicium perdue par volatilisation et la quantité de silicium éliminée.

Cette étude a été réalisée en utilisant un mélange comprenant le matériau réel (poudre HCT) dilué dans du silicium. Le bilan de masse révèle que sur 0.94 kg de silicium initial et les 0.28 kg injecté lors du rechargement du creuset, 0.18 kg ont été perdu par volatilisation pendant le traitement, soit 14% de la charge à traiter. La fusion complète de la charge se fait au bout de 1h17 et semble être complètement homogène comme le montrera plus tard l'examen au démoulage du lingot obtenu (figure 5.32). La durée du traitement oxygène est de 30 mn. On note une nette décroissance des différents éléments (figure 5.30) beaucoup plus flagrante lorsqu'on observe le rapport C/Si (figure 5.31).

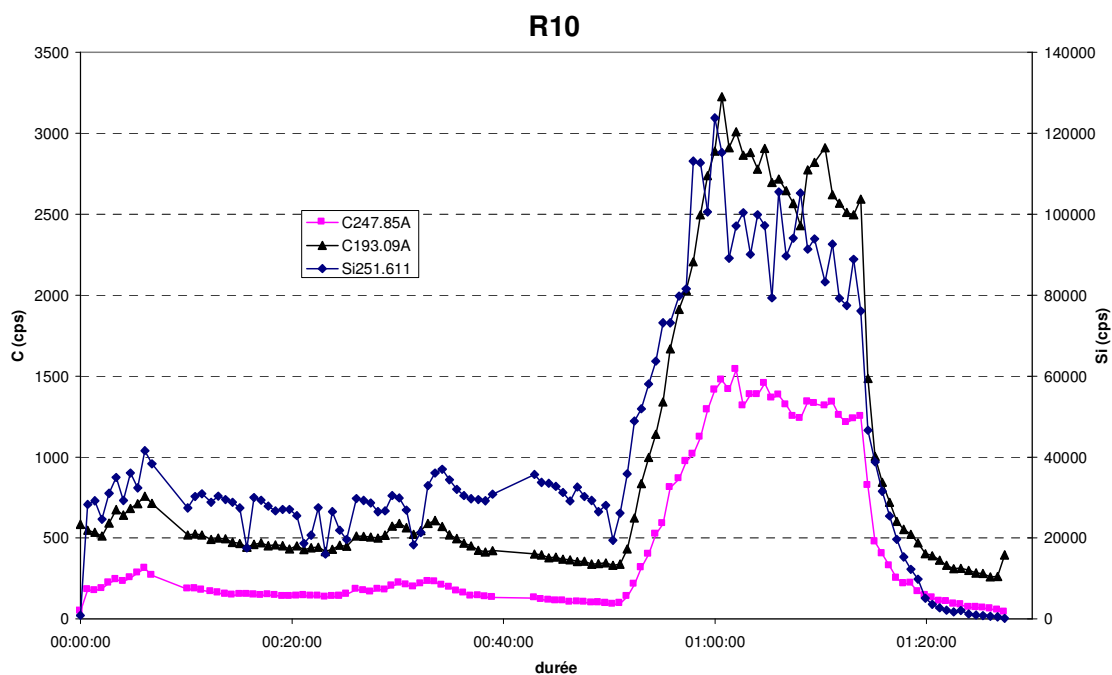


Fig. 5.30: Signaux d'évaporation du carbone et du silicium analysés par l'ICP lors de la seconde expérience.

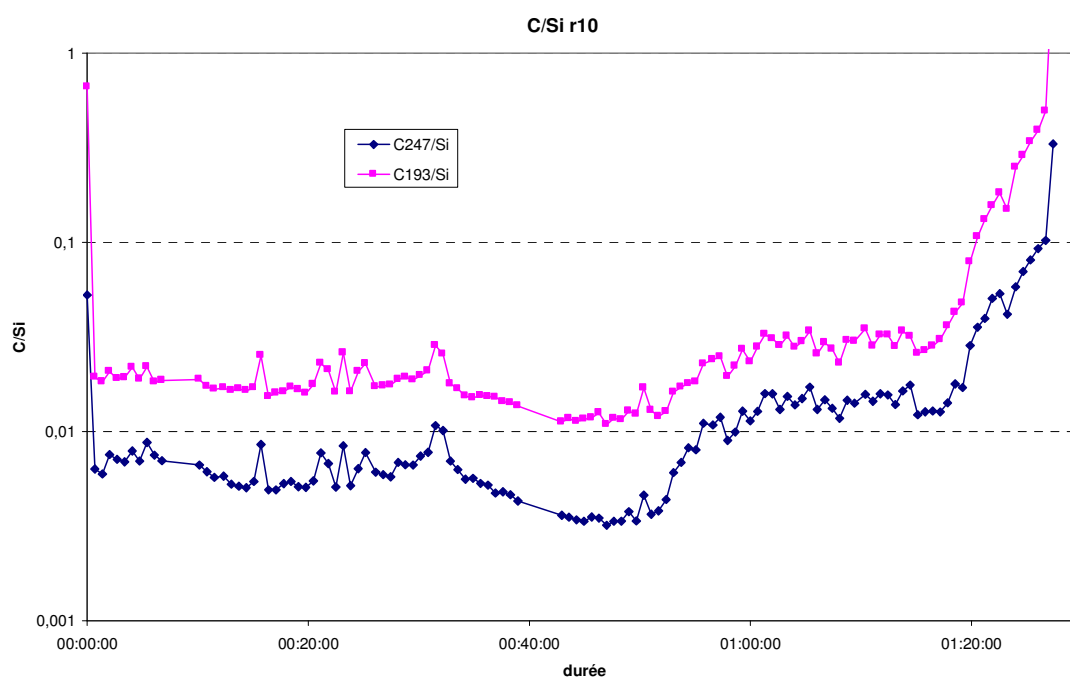


Fig. 5.31: Évolution du rapport C/Si pendant la volatilisation du carbone et du silicium lors de la seconde expérience.

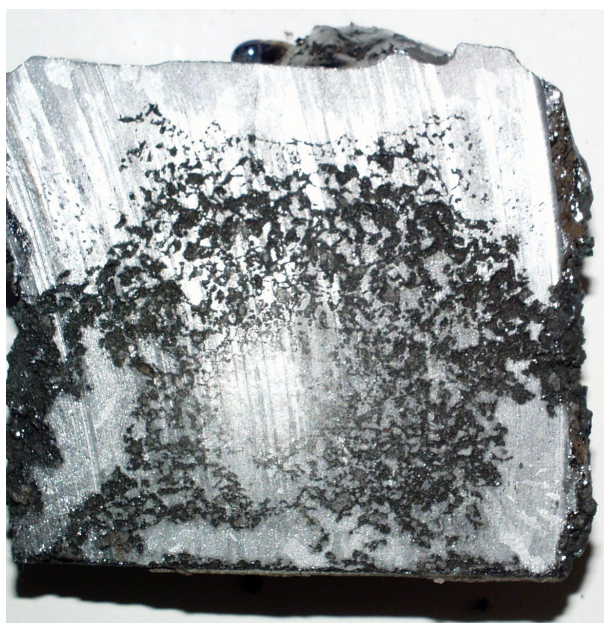


Fig. 5.32: Vue d'une coupe du lingot obtenu.

Conclusion

Au regard des différentes expériences sous plasma aussi bien avec un matériau de simulation (Si et poudre SiC) qu'avec le matériau réel, il est possible d'éliminer le carbone du SiC en utilisant l'oxygène comme gaz réactif. La durée et l'efficacité du traitement dépendent de la concentration initiale de carbone (donc de SiC) au sein de l'échantillon :

En dessous de 10% du SiC dans le matériau, le taux de silicium volatilisé est à des niveaux acceptable. Le coût du matériau final permettrait d'assurer la rentabilité du procédé. Au dessus de 10% de SiC dans le matériau, les pertes de silicium par volatilisation deviennent très importantes.

Il est donc nécessaire de rechercher de nouveaux procédés susceptibles de réduire le taux de SiC actuellement présent (environ 30%) dans les poudres à traiter.

Chapitre 6

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous avons montré qu'il est possible de mettre en place des sources d'approvisionnement propres à cette industrie à travers deux projets matériaux :

- La purification du silicium métallurgique amélioré (UMG),
- Le recyclage des rejets issus du découpage des plaquettes (Projet RESiCLE).

Le premier projet s'inscrit dans le sillage du projet Européen précédent (ARTIST) qui avait permis de poser les bases du procédé de purification : La combinaison entre un traitement thermique par plasma inductif et un traitement chimique grâce à l'ajout de gaz réactifs permettant de volatiliser les polluants. Cette étude a permis d'apporter une meilleure compréhension dans :

- Le choix des gaz réactifs appropriés (l'oxygène, et l'hydrogène pour améliorer les échanges thermiques),
- le choix des débits d'injection de ces gaz. L'augmentation du débit d'oxygène au delà d'un certain seuil entraîne la formation d'une couche de silice. Celle-ci fait écran entre le plasma et la charge de silicium à traiter et par conséquent réduit les échanges thermiques. L'efficacité du traitement s'en trouve donc réduite.
- l'amélioration du temps de fusion. Dans le projet ARTIST, le temps de fusion de la charge (étape qui précède le traitement) était d'environ 6 heures. Cette durée entraînait une débauche d'énergie (du plasma et du système de chauffage par induction) et une consommation importante d'argon. L'association d'un creuset chaud en silice au creuset froid existant a permis de réduire les pertes thermiques entre la charge et le creuset refroidi et d'abaisser le temps de fusion à environ 2 heures.

Ses multiples améliorations ont permis de baisser la constante de temps jusqu'à 50 minutes environ. La modélisation numérique du brassage électromagnétique à l'intérieur du bain de silicium montre que les modifications apportées sur le creuset n'influencent pas énormément le brassage. Les vitesses de brassage sur les bords sont passées de 10 *cm/s* sur le projet ARTIST contre environ 9 *cm/s* actuellement. Même si le brassage n'est pas le facteur limitant du procédé, il demeure tout de même indispensable. Elle fait également apparaître clairement un décollement de la charge du creuset sur une bonne hauteur. Ce qui étaye les observations faites expérimentalement après le démoulage de la charge et explique l'amélioration des échanges thermiques (mesures de température effectuées à la surface du dôme). Les cellules solaires fabriquées à base de ce matériau ont permis d'obtenir un rendement de 11.7% pour les meilleures.

Même si ce rendement est inférieur à celui des cellules standard, il est tout à fait acceptable et a l'avantage de fournir un matériau à des coûts abordables (de l'ordre de 20 \$ le kilo). Ces résultats sont prometteurs et le projet est actuellement en phase de mise en place d'un pilote industriel pour tester sa faisabilité sur des quantités de charge plus importantes. Cette étape précède l'exploitation industrielle proprement dite.

Le projet RESiCLE diffère du précédent par la nature du matériau. Il s'agit ici de traiter les rejets provenant du découpage des plaquettes et qui contiennent une quantité importante de silicium. Ce matériau possède l'avantage par rapport au précédent d'avoir un taux de bore qui répond aux exigences de l'industrie photovoltaïque. Les simulations thermodynamiques réalisées ont montrées qu'il est possible d'éliminer le carbone (polluant le plus gênant présent sous forme de carbure de silicium) à l'aide d'un traitement à l'oxygène et sous atmosphère d'argon. Cette étude a en particulier montré que cette réduction s'effectuait loin en dessous de la température de sublimation du SiC qui s'élève à environ 4000°C. De plus une partie de l'apport d'oxygène pouvait se faire à partir du SiO₂ déjà présent dans le matériau. Cette réduction du SiC est accompagnée par des pertes de silicium sous forme de SiO. L'étude laisse tout de même entrevoir sous certaines conditions, la possibilité de récupérer une partie du silicium contenue dans le SiC, compensant ainsi les pertes sous forme de SiO.

La nature initiale du matériau et les difficultés rencontrées tout au long du projet ont amenées à mettre en place un certain nombre d'étapes :

- La pré fusion dont le but était d'extraire le PEG et l'eau contenus dans le matériau initial et de le compacter afin d'obtenir un matériau sec, plus dense et plus apte au traitement plasma. Les résultats obtenus ont permis d'envisager plus tard l'utilisation du procédé métallurgique pour traiter préalablement le matériau.
- Un traitement électromagnétique (moins concluant) et des lavages à l'acide phosphorique ont été effectués sur le matériau pour la réduction du taux en fer (par les autres partenaires). Ce dernier a introduit une nouvelle inconnue dans le matériau initial : le phosphore. Les lavages effectués à l'acide chlorhydrique et à l'ammoniaque ont montrés que ce phosphore pouvait à son tour être extrait avec des meilleurs résultats pour le traitement à l'ammoniaque.

Les essais de fusion réalisés sur le matériau issu de la pré fusion ainsi que sur les poudres provenant des différents traitements ont montrés d'une part qu'il était indispensable de monter plus haut en température (au dessus de 1600°C) mais également que l'ajout de silicium était nécessaire pour créer une zone fondue permettant de créer le couplage avec l'inducteur et de favoriser la fusion de toute la charge. Ces conclusions ont permis de mettre en place un procédé semblable au procédé métallurgique de production de silicium métallurgique pour réduire le SiC. Un point clef du procédé est la maîtrise des gaz qui se forment (SiO en particulier) et qui doivent réagir pendant leur traversée de la charge (charge poreuse).

Enfin des simulations de traitement effectuées sur un matériau témoin (Si + poudre de SiC, à des proportions similaires à celles du matériau) ont montrées que la purification est efficace sur l'élimination du carbone. Les travaux suivants sur un mélange de poudre de silicium et de scraps permettent d'obtenir des résultats prometteurs (temps de fusion de la charge et élimination du carbone).

L'étude réalisée au cours de ce projet a montré que cette source de production de silicium est envisageable. L'utilisation de ces rejets permet par ailleurs de résoudre le pro-

blème de leur élimination. Le procédé utilisé est également compétant pour l'élimination du carbone. Toutefois il est indispensable de trouver des techniques pour réduire le taux de SiC présent actuellement (environ 30%).

L'une des perspectives à ce travail se situe au niveau de la modélisation numérique. Le modèle utilisé décrit très mal les échanges thermiques entre le plasma et la charge de silicium. Par ailleurs la forme du dôme mérite également des améliorations pour prendre en compte la pression exercée par le plasma qui aurait tendance à le tasser et donc à augmenter la surface de contact charge creuset.

Annexe A

Projet PHOTOSIL : Modélisation du brassage électromagnétique à l'intérieur d'un four de purification de silicium

Cette étude s'inscrit dans le cadre du dimensionnement de l'installation pilote.

A.1 Objectifs

Il s'agit de déterminer les grandeurs électriques permettant d'obtenir :

- Un brassage suffisant dans la phase de traitement,
- Une bonne efficacité dans la phase de fusion.

Ce dernier point est particulièrement délicat. En effet, la fusion se fait grâce au pied de bain. Les morceaux de silicium UMG introduit à l'intérieur du creuset sont progressivement entraînés vers le fond du creuset grâce au brassage du pied de bain. La charge n'est totalement homogène que lorsqu'elle est totalement fondue et dès cet instant ces propriétés sont parfaitement connues et homogène en tous points. Avant la fusion totale, on dispose de deux phases : l'une liquide (le pied de bain) et l'autre solide (les morceaux de silicium). La phase solide n'est pas homogène et par conséquent ses propriétés ne sont pas connues car il s'agit d'un entassement de morceaux de silicium.

A.2 Description de la géométrie du modèle

Le modèle géométrique comprend un creuset en graphite, un inducteur et un isolant qui sépare l'inducteur du creuset, le tout à l'intérieur d'un domaine de calcul. Le creuset est un modèle commercial de capacité 34.5 litres. On ne tiendra pas compte du bec de coulée et des blocs de maintien car ceux-ci n'interfèrent pas dans le brassage. On choisira donc une forme assez simple.

H	D_h	D_b	e
491	400	285	30

Tab. A.1: Caractéristiques du creuset. Toutes les dimensions sont en mm.

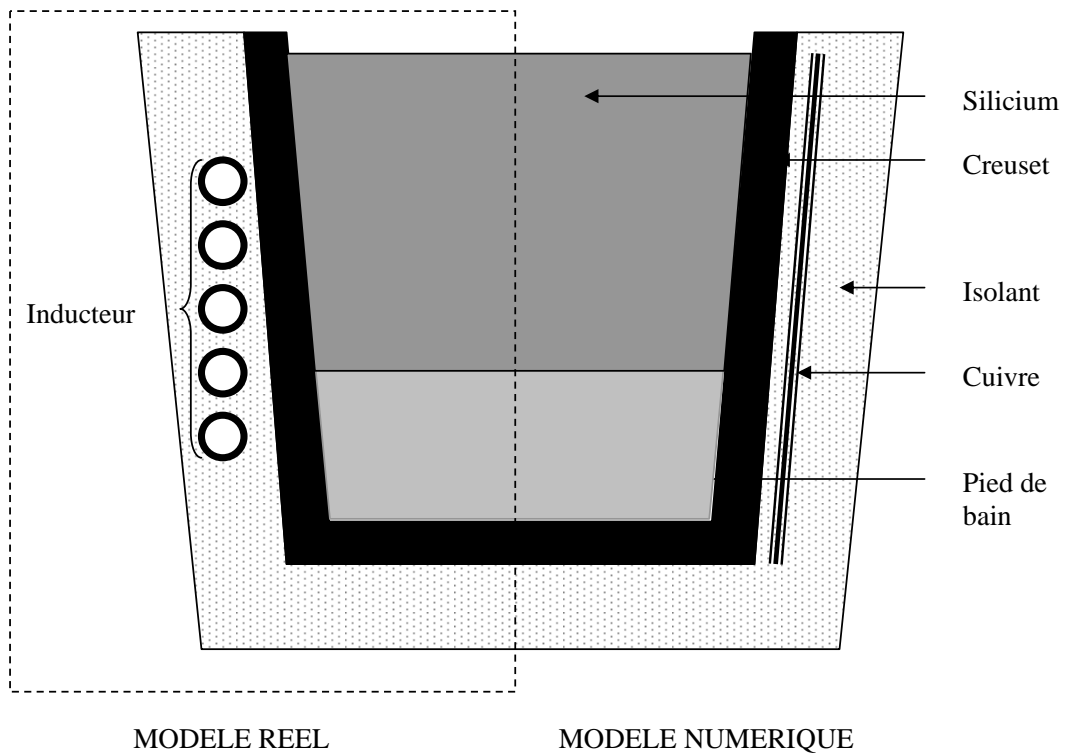


Fig. A.1: Schéma du four de fusion du silicium dans le cadre du projet Photosil. A gauche le modèle réel et à droite le modèle numérique. L'inducteur est représenté par une plaque de cuivre qui envoie des densités de puissance joule à la charge.

Pour cette étude, un maillage hybride a été effectué comportant au total 6843 mailles. Le maillage a été affiné au niveau des couches limites de la charge du silicium (Figure 13) de manière à bien prendre en compte l'écoulement au niveau des parois. La fréquence de l'inducteur est de 3 kHz et la puissance délivrée par le générateur est de 100 kW. On constate dans un premier temps qu'il n'y a pas de lignes de champ à l'intérieur de la charge. Ceci est particulièrement vrai car l'épaisseur de peau électromagnétique à l'intérieur du creuset est inférieure à l'épaisseur du creuset. Le champ a donc perdu une grande partie de son intensité lorsqu'il arrive dans la charge. Les profils de vitesse de brassage le confirment (Figure 15). La vitesse maximale de brassage est d'environ 30 cm/s au niveau des parois et en moyenne de 7 cm/s dans toute la charge. L'une des solutions pour augmenter cette vitesse de brassage serait de réduire la fréquence. Par ailleurs, le rapport entre la viscosité turbulente et la viscosité cinématique (Figure 16) montre que le transport turbulent des polluants est très faible proche de la surface. Au niveau de la surface, il existe une sous couche laminaire dans laquelle la viscosité due à la turbulence est inférieure à celle due au caractère laminaire de l'écoulement. Toutefois, l'étude du procédé de purification a montré que le brassage n'est pas le phénomène déterminant dans le processus de purification. Par contre la puissance délivrée par la charge est quant à elle suffisante pour maintenir le silicium à l'état liquide et même en état de surfusion.

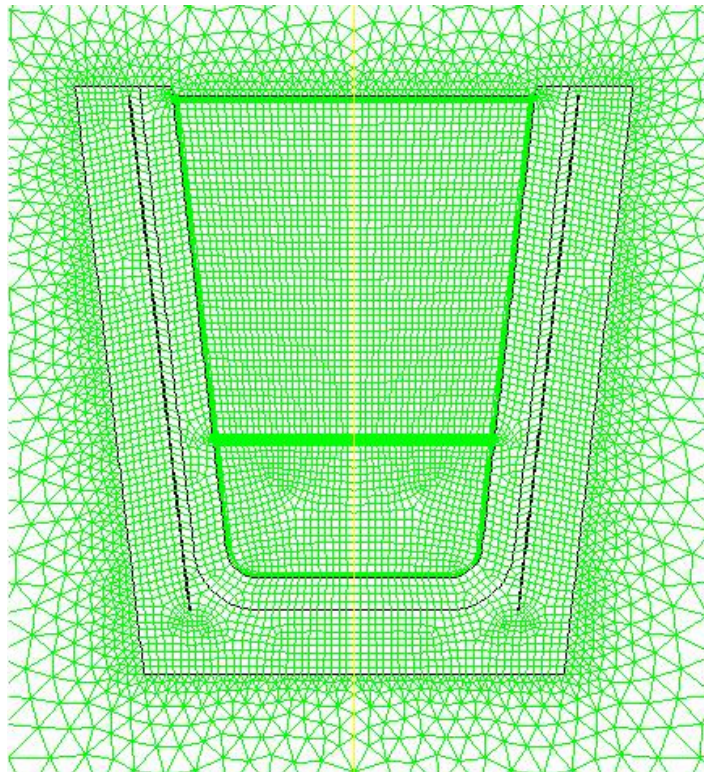
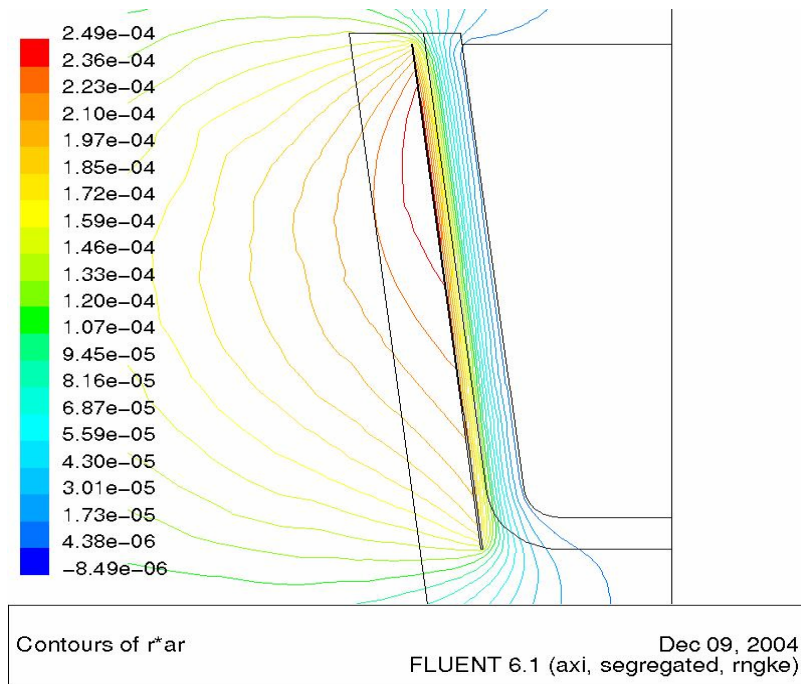
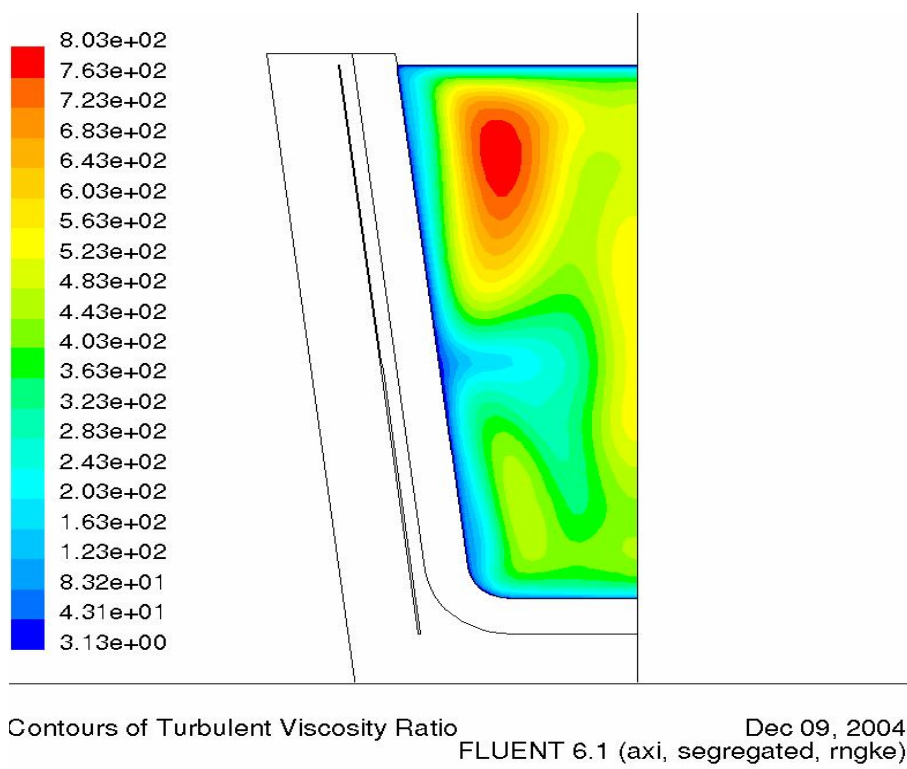


Fig. A.2: *Schéma du maillage.*

Fig. A.3: *Vue des lignes de champ.*Fig. A.4: *Profil du rapport entre la viscosité turbulente et la viscosité cinématique.*

Annexe B

Spectrométrie d'émission atomique par plasma inductif haute fréquence (ICP-AES)

Lorsqu'un atome ou une molécule est excitée, le retour vers un état d'énergie plus stable s'accompagne très souvent par l'émission d'une radiation caractéristique de l'atome ou de l'élément considéré. La détection de cette radiation permet d'identifier l'atome ou l'élément en question. C'est ce principe qui est utilisé en spectrométrie d'émission atomique par plasma inductif haute fréquence (ICP AES).

Les raies émises permettent un dosage à la fois qualitatif (longueur des raies) et quantitatif (intensité des raies) d'une solution. Cette méthode généralement s'applique à des échantillons liquides ou gazeux. Le plasma est utilisé comme source d'excitation. Le système d'analyse comprend donc une torche à plasma, un nébuliseur et un système d'analyse des raies.

B.1 De l'échantillon aux espèces détectables

L'échantillon sous sa forme initiale liquide ou gazeuse doit subir plusieurs transformations physiques (figure B.1) pour atteindre un état d'atomes ou d'ions libres par dissociation des différentes liaisons au sein du plasma.

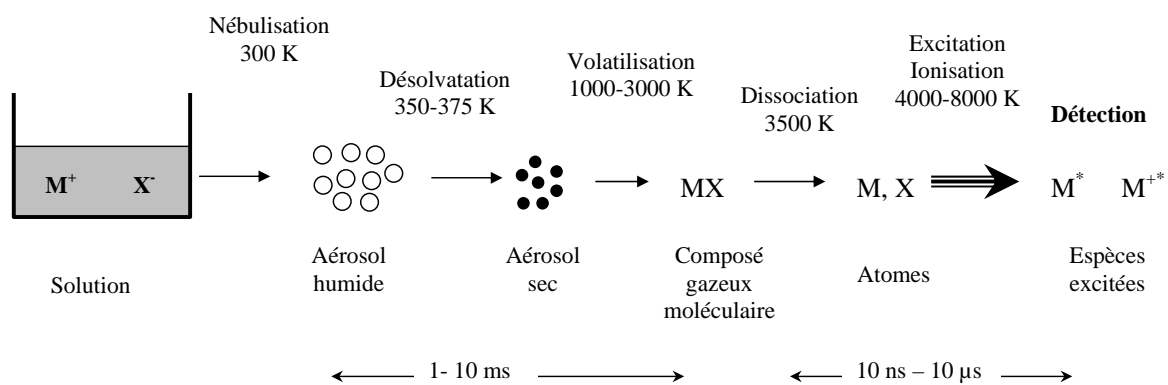


Fig. B.1: Processus physique dans l'analyse par plasma.

Dans le cas de l'analyse d'une solution liquide, l'échantillon passe à travers un nébuliseur qui le transforme en aérosol. L'échantillon est ensuite transporté grâce à un gaz porteur (en général l'argon dans le cas des plasma d'argon) dans le plasma où se déroule le gros des transformations. Il est successivement transformé en aérosol sec, en gaz moléculaire, en gaz atomique et enfin en espèces excitées. C'est cette dernière étape qui produit les espèces auxquelles la méthode de détection permet d'accéder.

B.1.1 Des espèces détectables au signal électrique

Les photons et ions produits par le plasma peuvent donner lieu à un signal électrique détectable. Ce dernier permet alors d'évaluer quantitativement la population de la source, dans le plasma. Le spectromètre optique permet d'effectuer des tris sélectifs pour connaître la population d'une espèce donnée en fonction de l'énergie émise lors d'une transition radiative. La désexcitation des niveaux excités des atomes ou des ions provoque l'émission de photons. La longueur d'onde des photons émis est caractéristique des niveaux d'énergies mis en jeu et par conséquent de l'élément considéré. L'intensité est proportionnelle à la population des niveaux et à leur probabilité de transition. Un monochromateur (ou un polychromateur) permet de séparer les différentes radiations selon leurs longueurs d'onde puis de les convertir en courant électrique grâce à un détecteur photoélectrique.

B.2 Détection et décodage du signal électrique

B.2.1 Étalonnage

L'étalonnage a pour but de connaître la contribution du plasma dans le signal d'une part, et d'autre part de connaître la nature du signal généré par l'élément que l'on souhaite détecter. L'étalonnage consiste à introduire dans le système d'analyse une solution de concentration connue (solution étalon) de l'élément que l'on souhaite analyser. On observe alors un signal S_e . Par ailleurs, on introduit dans l'analyseur une solution de concentration nulle (blanc) pour connaître le signal propre au plasma (fond continu) S_b . Le signal dû à l'élément que l'on souhaite connaître est alors : $S_e - S_b$. Pour connaître la concentration c_x de l'élément X souhaité dans la solution, on effectue plusieurs mesures. Le signal dû à cet élément dans la solution est $S_x - S_b$. La concentration est obtenue en comparant le signal d'étalonnage et le signal de l'échantillon.

$$C_x = C_e \cdot \frac{S_x - S_b}{S_e - S_b} \quad (\text{B.1})$$

Il existe une relation linéaire entre l'intensité et la concentration sur un grand domaine de concentration qui peut aller de 10^4 et 10^6 . Pour avoir une meilleure précision, on interpole le signal de la solution inconnue entre deux valeurs étalon aussi proche que possible. La composition de l'élément X au sein de l'échantillon est délivrée par le système de mesure sous forme de signal électrique. Il est indispensable de connaître précisément le signal électrique d'une part et la relation entre le signal électrique et la concentration de l'élément au sein de l'échantillon d'autre part. Le traitement du signal permet d'améliorer la précision de la mesure (élimination du bruit) alors que le traitement des données vise à l'amélioration de la justesse du résultat (élimination des interférences).

Le bruit

Il résulte aussi bien de la nature du signal que des appareils utilisés. Le signal est alors entaché d'instabilités. Le rapport entre le signal et le bruit (S/B) constitue une indication de la précision de la mesure.

Les interférences

Elles peuvent être de différente nature :

- Les interférences spectrales : Du fait de la nature de la source, elles sont plus critique car plus nombreuses et ayant un élargissement important. Le choix d'une raie analytique est primordial pour les réduire.
- la superposition des raies : Elle provient quand plusieurs éléments ont des raies très voisines. Dans ce cas il s'agit également de choisir de manière judicieuse les raies.
- le recouvrement partiel des raies : Il est du à l'élargissement des raies dans le plasma du fait de la température.
- les interférences physiques : Lors de la nébulisation par exemple, des changements de propriétés peuvent se produire et entraîner une variation du débit.

Quoi qu'il en soit cette méthode d'analyse est tout à fait fiable. Le bruit et les interférences peuvent éliminés sinon considérablement réduit de manière à éliminer leur incidence sur les mesures.

Table des figures

1.1	Evolution de la production mondiale des cellules photovoltaïques en MWc.	10
2.1	Four de production de silicium métallurgique.	15
2.2	Vue schématique d'un réacteur de Siemens.	16
2.3	Vue schématique d'un système de tirage par la méthode de Czochralski.	17
2.4	Vue schématique d'un système de tirage de silicium par la méthode Fz.	18
2.5	Vue schématique d'un four de croissance par la méthode de cristallisation Polix.	19
2.6	Part de marché en pourcentage des différents matériaux utilisé pour la fabrication des cellules solaires.	20
2.7	Rendements passés, actuels et perspectives des différentes technologies des cellules solaires sur un siècle vue par les grands laboratoires. La courbe concernant les nouveaux matériaux est purement hypothétique.	21
2.8	Influence de la présence des différentes impuretés métalliques sur le rendement de la cellule solaire en silicium.	22
2.9	Concentration des défauts dans un échantillon de silicium en fonction de la concentration d'oxygène interstitielle.	23
2.10	Résumé des différentes étapes du projet SOLSIC.	24
2.11	A gauche, approche schématique utilisée pour purifier du silicium métallurgique. A droite une vue schématique du four utilisé pour le procédé [5].	27
2.12	A gauche, les différentes étapes du procédé du projet NEDO. A droite, les deux composantes du système de purification : le four à faisceau d'électrons et la torche à plasma [42].	28
2.13	A gauche une représentation schématique d'un cristal de silicium avec en (a) un électron, en (b) et (c) des trous, en (d) et (e) respectivement les mécanisme de génération et de recombinaison, en (f) un donneur ionisé et enfin en (g) et (h) un accepteur ionisé. A droite un schéma simplifié des bandes d'énergies dans le silicium.	30
2.14	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque. A gauche la cellule idéale et à droite la cellule réelle.	32
2.15	Caractéristiques courant tension d'une cellule PV au silicium.	32
3.1	Évolution de la conductivité thermique des plasmas d'argon, d'hydrogène, d'azote et d'hélium en fonction de la température, à la pression atmosphérique.	38
3.2	Évolution de la conductivité thermique des plasmas d'argon, d'hydrogène et d'azote avec la température, à la pression atmosphérique.	39

3.3	Évolution de la viscosité moléculaire des plasmas d'argon, d'hydrogène et d'azote et d'hélium avec la température, à la pression atmosphérique.	40
3.4	Vue schématique de l'installation de purification.	42
3.5	Profil des températures à l'intérieur de la torche plasma.	46
3.6	Profil des vitesses suivant l'axe vertical à l'intérieur de la torche plasma.	46
3.7	Profil des vitesses suivant l'axe horizontal à l'intérieur de la torche plasma.	46
3.8	Vue schématique de l'installation de purification.	49
4.1	Production du silicium métallurgique amélioré.	52
4.2	Pertes de la filière silicium cristallin.	53
4.3	Évolution du matériau des rejets jusqu'à la poudre de silicium.	55
4.4	Distribution de la taille des particules après trois cycles de séparation par le système électromagnétique (source Photowatt).	56
4.5	Photo de l'échantillon observée par SEM. On observe bien une adhérence des petites particules telle que le fer, sur les plus grandes (SiC).	57
4.6	A gauche : distribution granulométrique typique des particules de SiC dans un slurry neuf. A droite : slurry après usage.	59
4.7	Distribution de la granulométrie des particules dans un échantillon de sludge obtenu après le traitement de centrifugation.	60
4.8	Principales espèces chimiques formées lors du traitement du bore par la vapeur d'eau. Rapport $B/Si = 10^{-4}$	63
4.9	Effet de la concentration d'oxygène sur l'apparition de la couche de silice. La quantité de silice formée augmente avec la quantité d'oxygène injectée.	64
4.10	Traitement de 2 moles de SiC en présence d'oxygène. Ce graphe récapitule toutes les espèces chimiques qui se forment à l'équilibre en fonction de la température.	66
4.11	Traitement de 2 moles de SiC en présence d'oxygène. Ce graphe récapitule toutes les espèces chimiques qui se forment à l'équilibre en fonction de la température.	67
4.12	L'élimination du carbone se fait sous forme de CO entraîne une volatilisation de silicium sous forme de SiO.	67
4.13	Concentration des principales espèces en fonction de la température et en présence d'argon.	68
4.14	Décomposition de 2 moles de SiO ₂ en fonction de la température.	69
4.15	Les différentes espèces formées lors d'un mélange SiC-SiO ₂ en présence d'argon.	70
4.16	Élimination du SiC en fonction de la pression partielle d'oxygène.	70
4.17	Subdivision des régions proches des parois.	77
4.18	Configuration de l'expérience de mercure.	78
4.19	Géométrie du modèle. Vue schématique de la charge à l'intérieur du creuset MF. La partie gauche représente le modèle numérique tant que la partie droite schématise l'installation réelle.	80
4.20	Schéma du maillage utilisé.	81
4.21	Vue des lignes de champ.	82
4.22	Vue du champ de vitesse à travers la charge.	82

4.23	Rapport entre la viscosité due à la turbulence et celle due à l'écoulement laminaire dans la sous couche visqueuse.	83
4.24	Évolution de la forme du dôme pendant une simulation.	84
4.25	Profil des températures à l'intérieur de la charge.	85
5.1	Émissions de bore et de silicium observé lors de l'analyse des gaz de sortie.	89
5.2	: Évolution du rapport B/Si.	89
5.3	Les « doigts » de silice qui composent le garnissage du creuset sont vitrifiés sur une épaisseur de 3 à 4 mm à la partie supérieure, exposée au plasma.	90
5.4	Intensités observées par l'ICP.	91
5.5	Évolution du rapport B/Si pendant le traitement sur l'échantillon XXL-42.	92
5.6	Évolution du rapport P/Si pendant le traitement.	92
5.7	Rapport B/Si pour deux températures de bain. La différence de température entre les deux échantillons traités XXL40 et XXL42 est de 150°C.	93
5.8	Évolution de la résistivité de la base jusqu'au sommet des lingots.	95
5.9	A gauche une coupe du matériau obtenu après traitement par plasma, on observe la distribution colonnaire des grains. A droite une cartographie d'une plaquette du matériau obtenu par LBIC. Les zones blanches correspondent à des longueurs de diffusion supérieures à 120 et 150 $\mu.m$	95
5.10	Répartition du rendement en fonction de la position dans le lingot. La dégradation des rendements est très brutale au sommet du fait des effets de compensation.	97
5.11	Le matériau à différentes étapes du traitement : A gauche les slurries te qu'ils sont récupérés après la phase de sciage des blocs, à droite le sludge obtenu après centrifugation.	98
5.12	Schéma du dispositif expérimental.	103
5.13	Graphe comparatif de l'analyse élémentaire d'un échantillon avant et après pré fusion.	105
5.14	Reconstitution des différentes espèces chimique au sein de l'échantillon.	105
5.15	A gauche l'échantillon après chauffage à 1500°C pendant 15 mn et à droite, l'échantillon après chauffage à 1650°C pendant 13 mn.	106
5.16	Résultats des analyses des liquides de rinçage pour différentes concentration d'acides.	107
5.17	Influence de la durée de rinçage en utilisant HNO ₃ à 0.1 M.	108
5.18	Matériau issu du procédé de pré fusion après exposition sous plasma.	109
5.19	Poudre HCT après exposition sous plasma.	110
5.20	Vue d'une coupe de l'échantillon du mélange poudre HCT et scrapes.	111
5.21	Vue d'une coupe de l'échantillon du mélange poudre HCT et scrapes.	112
5.22	Schéma du dispositif expérimental utilisé.	114
5.23	Vue de la charge à la fin de l'expérience. Sur la partie supérieure, on voit clairement la cavité formée par les gaz qui se sont formées.	115
5.24	Partie basse du suscepteur graphique.	115
5.25	Evaporation du carbone et du silicium sous un traitement d'oxygène.	117
5.26	Signaux émis par l'évaporation du carbone et du silicium.	117
5.27	Vue de la masse liquide. On observe le changement de l'interface suite à l'injection de l'oxygène et de l'hydrogène.	118

5.28	Signaux d'évaporation du carbone et du silicium analysés par l'ICP lors de la première expérience.	119
5.29	Évolution du rapport C/Si pendant la volatilisation du carbone et du silicium lors de la première expérience.	119
5.30	Signaux d'évaporation du carbone et du silicium analysés par l'ICP lors de la seconde expérience.	120
5.31	Évolution du rapport C/Si pendant la volatilisation du carbone et du silicium lors de la seconde expérience.	121
5.32	Vue d'une coupe du lingot obtenu.	121
A.1	Schéma du four de fusion du silicium dans le cadre du projet Photosil. A gauche le modèle réel et à droite le modèle numérique. L'inducteur est représenté par une plaque de cuivre qui envoie des densités de puissance joule à la charge.	128
A.2	Schéma du maillage.	129
A.3	Vue des lignes de champ.	130
A.4	Profil du rapport entre la viscosité turbulente et la viscosité cinématique.	130
B.1	Processus physique dans l'analyse par plasma.	132

Liste des tableaux

2.1	Quelques propriétés du silicium.	13
3.1	Concentration des principales impuretés dans le matériau.	44
4.1	Tableau récapitulatif de la concentration des différentes impuretés.	51
4.2	Concentration en impuretés dans un échantillon typique de matériau métallurgique.	56
4.3	Résultats des analyses effectuées sur les rejets obtenus après 4 cycles de traitement selon la technique électromagnétique.	58
4.4	Résultats de l'analyse d'un échantillon typique après le traitement H_3PO_4	58
5.1	Influence de la puissance.	93
5.2	Analyse du bore au milieu des lingots après traitement.	94
5.3	Caractéristiques des meilleures cellules obtenues sur les deux lingots.	96
5.4	Récapitulatif des grandeurs calculées.	101
A.1	Caractéristiques du creuset. Toutes les dimensions sont en mm.	128

Bibliographie

- [1] C. Alemany, Y. Delannoy, and Y. Fautrelle. Impurity transport in a silicon molten bath under electromagnetic stirring. In *3rd Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials - EPM2000*, April 3-6 2000.
- [2] J. Amouroux and D. Morvan. Heat and mass transfer phenomena during plasma/slag interactions. applications on the production of ultrapur material. *High Temp. Chem. Processes*, 1 :537–560, 1992.
- [3] A. Anders, J. Kr. Tuset, and H. Tveit. *production of high silicon alloys*. Trondheim, 1998.
- [4] J. Van Den Avyle, P. Ho, and J. M. Gee. silicon purification melting for photovoltaic applications. Technical report, Sandia, 2000.
- [5] H. Baba, K. Hanazawa, N. Yuge, Y. Sakaguchi, H. Terashima, and F. Aratani. Metallurgical purification for production of solar grade silicon from metallic grade silicon. In *Proc. of the 13th European PVSEC*, Nice, octobre 1995.
- [6] B. Ceccaroli and O. Lohne. Solar grade silicon feedstock. In *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2003.
- [7] T.F. Ciszek, T.H. Wang, M.R. Page, P. Menna, R.E. Bauer, E.A. Good, and M.D. Landry. Alternative solar-grade silicon feedstock approaches. In *NCPV program review meeting, Lakewood, Colorado*, 2001.
- [8] R. Combes, D. Morvan, G. Picard, and J. Amouroux. Elimination du bore par plasma inductif sous champ électrique. *J. Phys. III France*, 3 :921–943, 1993.
- [9] Y. Delannoy, C. Alemany, K. I. Li, P. Proulx, and C. Trassy. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72(1-4) :69–75, avril 2002.
- [10] Y. Delannoy, D. Pelletier, J. Etay, and Y. Fautrelle. stirring and mass transfert in a 1 phase induction system. In *PAMIR*, 2002.
- [11] J. Erin, D. Morvan, and J. Amouroux. Role de l'hydrogène dans le procédé de purification du silicium par plasma thermique inductif. *J. Phys. III France*, 3 :633–652, 1993.
- [12] J. M. Gee, P. Ho, J. Van. Den. Avyle, and J. Stepanek. some thermochemical calculations on the purification of silicon melts.
- [13] L.J. Geerligs, G.P. Wyers, and R. Jensen. Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica : requirements and production technology. In *12th NREL Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells*, september 2002.

- [14] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *material science and engineering*, R 40 :1–46, 2003.
- [15] A. Goetzberger, J. Luther, and G. Willeke. Solar cells : past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74 :1–11, 2002.
- [16] B.G. Gribov and K.V. Zinov'ev. Preparation of high-purity silicon for solar cells. *inorganic materials*, 39 :653–662, 2003.
- [17] N. Dutta Gupta and P. Chaudhuri. effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy material deposited under the conditions near the micro-crystalline silicon formation region. *journal of non crystalline solids*, 289 :168–174, 2001.
- [18] J. Harkonen. Processing of high efficiency silicon solar cells. Technical report, Helsinki University of technology, 2001.
- [19] T. Ikeda and M. Maeda. Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting. *ISIJ International*, 32(5) :635–642, 1992.
- [20] T. Ikeda and M. Maeda. Removal of boron in metallurgical-grade silicon by rotating plasma arc. In *Proc. of the 13th European PVSEC*, pages 454–457, Nice, octobre 1995.
- [21] Fluent Inc. *Fluent user's guide*.
- [22] A.A. Istratov, H. Hieslmair, and E.R. Weber. What do we know about iron in silicon after 45 yr of research. *Physica B*, 273-274 :412–415, 1999.
- [23] J.R. Davis Jr., A. Rhoatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick, and H.C. Mollenkopf. Impurities in silicon solar cells. *IEEE Transactions on electron devices*, ED-27(4) :677–686, avril 1980.
- [24] C. P. Khattak, D.B. Joyce, and F. Schmid. Production of solar grade (sog) silicon by refining molten metallurgical grade (mg) silicon. Technical report, NREL/ SR-520-30716, 2001.
- [25] C. P. Khattak, D.B. Joyce, and F. Schmid. Production of low-cost solar grade (sog) silicon feedstock. In *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 364–367, 2002.
- [26] N. Kuhn. Photovoltaïque : La France a toutes les cartes en main.
- [27] S. Lian, R. Kammel, and M. J. Kheiri. Preliminary study of hydrometallurgical refining of mg-silicon with attrition grinding. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26 :269–276, 1992.
- [28] W. Ma, M. Ogura, T. Kobayashi, and H. Takahashi. Preparation of solar grade silicon from optical fibers wastes with thermal plasmas. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81(4) :477–483, mars 2004.
- [29] P. Maycock. Pv market update. *Renewable Energy*, 2004.
- [30] D. Morvan and J. Amouroux. Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with reactive plasma process. *Plasma Chem. Plasma Process*, 1 :397–418, 1981.
- [31] D. Morvan and J. Amouroux. Elimination of boron in silicon by zone melting under a high frequency induction plasma. characterisation of photovoltaic grade silicon. *Rev. Phys. Appl.*, 18 :239–251, 1983.

- [32] D. Morvan and J. Amouroux. Experimental investigation of impurity evaporation from powders injected in a rf plasma torch. In *4th Proc. Int. Therm. Plasma Processes Conf.*, 1997.
- [33] A.V. Mudryia, A.I. Patuka, I.A., and al. Impurities and defects in multicrystalline silicon for solar cells : low-temperature photoluminescence investigations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72 :503–508, 2002.
- [34] B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, S.M. Kikkarin, and A.B. Ustimenko. Development of a technology of silicon production by recycling phosphorous industry wastes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72 :605–611, 2002.
- [35] N. Nakamura, M. Abe, and al. Development of nedo melt purification process for solar grade silicon and wafers. *Progress in Photovoltaic : Research and applications*, 9 :203–209, 2001.
- [36] R.C. Newman. Light impurities and their interaction in silicon. *materials science and engineering*, B36 :1–12, 1996.
- [37] R. Noguchi, K. Suzuki, F. Tsukihashi, and N. Sano. Thermodynamics of boron in a silicon melt. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25B(6) :903–907, décembre 1994.
- [38] B. Pivac, A. Sassella, and A. Borghesi. Non-doping light impurities in silicon for solar cells. *Materials Science and Engineering*, B36 :55–62, 1996.
- [39] V. Quaschnig. Technology fundamentals : Photovoltaics system. *Renewable Energy World*, 2004.
- [40] V. Quaschnig. Technology fundamentals the sun as an energy resource. *Renewable Energy World*, 2004.
- [41] Moreau R. *Magnetohydrodynamics*. Kluwer Academic, 1990.
- [42] Y. Sakaguchi, N. Yuge, N. Nakamura, H. Baba, K. Hanazawa, M. Abe, and Y. Kato. Purification of metallic grade silicon up to solar grade by nedo melt purification process. In *Proc. of the 14th European PVSEC*, Barcelone, 1997.
- [43] D. Sarti and R. Einhaus. feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72 :27–40, 2002.
- [44] Fautrelle Y., Debray F., and Etay J. *Transfer phenomena in magnetohydrodynamic and electroconducting flows*. Kluwer Academic, 1999.
- [45] C. Zahedi, E. Enebak, K. Peter, and R. Fopecek. Solar grade silicon from metallurgical route. In *14th International PVSEC*, Bangkok, january 2004.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur un procédé plasma de purification de silicium pour usages photovoltaïque. Il est appliqué à deux types de matériaux : du silicium d'origine métallurgique et des produits de recyclage des boues de sciage des lingots et des plaquettes de la filière photovoltaïque.

Les boues de sciage des plaquettes sont essentiellement constituées de liquide de coupe, de particules de SiC (abrasif), de microparticules de silicium et de microparticules de fer provenant du fil de découpe. Le silicium de ces boues est un silicium de haute pureté, qui est déjà de qualité photovoltaïque. Il peut représenter jusqu'à 60 % du poids initial du lingot. Le procédé objet du projet comporte une phase de séparation du SiC par centrifugation, suivi d'une phase d'élimination chimique du fer, puis d'un traitement par plasma réactif pour l'élimination du SiC résiduel. Ce travail porte sur cette dernière phase.

Un traitement plus complexe que celui initialement prévu a été rendu nécessaire par l'existence dans les boues de sciage de particules de SiC provenant du bris des grains de l'abrasif initial. La séparation du SiC étant incomplète, le traitement par plasma a dû éliminer des quantités beaucoup plus importantes qu'initialement prévu. Cela a nécessité une modification importante du procédé initial, et la mise au point de phase de pré-traitement destiné à rendre exploitable par le plasma le produit issu de la séparation. Ce travail combine études théoriques, modélisations numériques et expérimentation. La modélisation thermodynamique permet de déterminer les meilleures conditions d'élimination des polluants (gaz réactifs adaptés, débits, températures, pressions) tant que la modélisation du brassage électromagnétique mesure l'efficacité du renouvellement de la surface du bain liquide au cours du traitement.

Mots clefs : Purification silicium, recyclage silicium, photovoltaïque, plasma inductif, induction, brassage électromagnétique, modélisation numérique, modélisation thermodynamique.