Mise au point d'une technique de fusion de zone sous plasma appliquée à la préparation du silicium photovoltaïque

D. Morvan, J. Amouroux, G. Revel

► To cite this version:

D. Morvan, J. Amouroux, G. Revel. Mise au point d'une technique de fusion de zone sous plasma appliquée à la préparation du silicium photovoltaïque. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (7), pp.1229-1238. 10.1051/rphysap:019800015070122900 . jpa-00244845

HAL Id: jpa-00244845

<https://hal.science/jpa-00244845>

Submitted on 1 Jan 1980

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.

Classification

Physics Abstracts

52.75 — 81.10 — 86.30J

Mise au point d'une technique de fusion de zone sous plasma appliquée à la préparation du silicium photovoltaïque

D. Morvan, J. Amouroux

Laboratoire de Génie Chimique, E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

et G. Revel

Laboratoire de Radioactivation, Centre d'Etude de Chimie Métallurgique,
15, rue Georges Urbain, 94400 Vitry sur Seine, France

(Reçu le 29 janvier 1980, révisé le 17 mars 1980, accepté le 1^{er} avril 1980)

Résumé. — Le procédé utilisé consiste à déplacer une zone de silicium liquide le long d'un barreau horizontal. La fusion du silicium est obtenue par un plasma d'argon-hydrogène ; dans la zone liquide existe un gradient de température et de concentration dans le sens vertical qui provoque le drainage des impuretés à la surface du barreau. Le déplacement de la zone de la tête vers la queue du barreau assure un drainage des impuretés, toutes directes, vers la queue du barreau. Nous avons mis cette technique au point qui permet la purification du silicium métallurgique : la concentration en fer passe de 3 500 ppm à 1 ppm pour des vitesses de déplacement comprises entre 20 et 40 cm/h. La purification du silicium est le fait d'une part du drainage des impuretés en queue de barreau, d'autre part de l'élimination par le plasma des impuretés métalliques et métalloïdiques ayant une haute tension de vapeur, par exemple S, P, C, O, Mn... A partir de ces bases, nous proposons un modèle théorique qui met en évidence la grande différence entre la fusion de zone classique et celle qui utilise le chauffage par plasma.

Abstract. — The most important methods of silicon purification involve physico-chemical techniques of separation. They yield an ultrapure metal but its cost price is not compatible with photovoltaic application. The zone melting process used, consists in the displacement of a melted zone metal under an argon hydrogen plasma. The melted zone is then characterized by a vertical gradient of concentration and temperature which drains impurities towards the upper surface of the bar. Moreover the displacement of the zone between the head and the tail of the bar ensures a horizontal drainage of impurities towards the latter end. This technique has been used with success for the purification of the metallurgical silicon bar : it reduces the iron concentration from 3 500 ppm to 1 ppm and this can be achieved at any speed of displacement between 20 and 40 cm/h.

The segregation of the metals is caused by the process of drainage towards the tail of the bar, whilst the plasma eliminates the metallic and metalloid impurities having high vapor pressure (e.g.) S, P, C, O, Mn... Here by we are proposing a theoretical model that accounts for the large difference between classic zone melting and that which uses plasma technique.

1. **Introduction.** — Le silicium joue un rôle de tout premier plan dans deux domaines de pointe : l'électronique (composants électroniques) et la production d'énergie (photopiles). La quantité de silicium de très haute pureté pour l'électronique a diminué avec l'amélioration de la technologie (miniaturisation). Par contre, la production de silicium pour piles photovoltaïques est en nette croissance puisque la puissance électronique d'un panneau solaire est proportionnelle à sa surface.

Le silicium photovoltaïque doit :

1) permettre d'obtenir un rendement élevé de la photopile. Le rendement dépend de la pureté du

silicium. Si certains éléments même en petite quantité ont un effet très nocif, certains autres par contre n'ont aucun effet et amélioreraient même le rendement ;

2) doit être préparé au prix le plus bas possible. Industriellement le silicium polycristallin est produit à l'aide du procédé Siemens. Ce procédé a été repris par de nombreuses industries aux Etats-Unis (Dow Corning, Monsanto, Motorola, Texas Instrument et Great Western) et en Allemagne (Wacker). Le silicium polycristallin obtenu subit ensuite un tirage Czochralski. Les barreaux de silicium monocristallin sont alors découpés en tranche de 300 μ m d'épaisseur et 50 % du matériau est perdu dans cette opération.

Ainsi les recherches se sont orientées vers la production en grande quantité et par de nouvelles techniques de matériaux sous forme de ruban monocristallin, polycristallin ou amorphe. Le prix ne doit pas excéder 40 à 50 F au kilogramme. Le coût du matériau entrant actuellement pour 33 % dans le coût d'élaboration d'un panneau solaire, il est nécessaire d'examiner les conditions de production d'un matériau photosensible et bon marché.

Aussi avons-nous envisagé d'étudier de façon systématique tous les matériaux de base disponibles autorisant la fabrication du silicium photovoltaïque. Nous avons calculé, à partir des équilibres chimiques complexes, la pureté à l'équilibre du matériau produit en phase vapeur à haute température selon la matière première employée [1]. Les résultats obtenus (Tableau I) indiquent l'évolution du prix du silicium photovoltaïque en fonction des matériaux de départ en choisissant comme hypothèse que la pureté est compatible avec l'application photovoltaïque. Les voies les plus prometteuses semblent être celles partant

de SiCl_4 , SiH_4 et SiHCl_3 qui permettraient de satisfaire aux normes de prix et de pureté.

Une étude bibliographique exhaustive [1] des principaux procédés de fabrication a été réalisée afin d'appuyer chacune des principales conclusions auxquelles nous sommes parvenus [2, 3]. Toutefois la meilleure voie d'accès au silicium photovoltaïque consiste à purifier le silicium métallurgique par la fusion au plasma. En effet elle permet l'emploi d'un matériau bon marché et disponible dans une géométrie reproductible (barre, broyat ou poudres traitées acide).

Notre travail présente en premier lieu les caractéristiques du matériau de départ et l'intérêt de la technique plasma appliquée à la purification du silicium métallurgique. Nous décrivons ensuite le dispositif de fusion de zone sous plasma. Nous indiquons les techniques analytiques choisies pour mesurer les caractéristiques du matériau obtenu. Enfin nous présentons les premiers résultats expérimentaux et proposons une interprétation des résultats obtenus en montrant l'intérêt et l'efficacité de la fusion de zone sous plasma.

Tableau I. — Comparaison économique des techniques d'élaboration du silicium solaire.

[Economic comparison of technics for the treatment of solar grade silicon.]

2. Caractéristiques du matériau de départ, influence de ses impuretés sur l'effet photovoltaïque.

2.1 MATÉRIAU DE DÉPART. — Le silicium métallurgique a une pureté d'environ 98 %. Il contient de l'aluminium, du fer, du calcium et de l'oxygène comme impuretés majeures (2 000 ppm poids). Les autres impuretés (Cu, Ti, Mn, Mg, Cr, Ni, Ba) sont en concentrations supérieures à 100 ppm poids. Le tableau II indique le

Tableau II. — Analyse du silicium métallurgique par :

— Radioactivation
— *Spectrométrie de masse { Résultats en ppm poids

[Analysis of metallurgical silicon by :

— Radioactivation
— *Mass spectrometry { Results in ppm weight]

Impuretés	Silicium métallurgique	Impuretés	Silicium métallurgique
—	—	—	—
Ag	< 0,7	La	10*
Al	2 800	Mg	460*
As	< 0,08	Mn	{ 84 140*
B	10*	Mo	10*
Ba	{ 20 120*	Na	{ 6,4 380*
C	1 900*	Ni	80
Ca	2 100*	O	4 000*
Cl	240*	P	16*
Co	9,0	S	90*
Cr	{ 74 75*	Sb	0,3
Cu	40*	Sc	0,99
F	3*	Ta	0,012
Fe	3 579	Ti	160
Ga	1,5	V	85*
K	180	Zn	40*
		Zr	0,9

résultat des analyses faites sur le silicium métallurgique. Le matériau est très poreux et la répartition des impuretés n'est pas homogène.

La concentration en impureté est liée évidemment

Tableau III. — *Concentration en impuretés secondaires pouvant être acceptées dans la fabrication des cellules solaires au silicium pour avoir un rendement de 10 % (1), dans le cas d'un monocristal.*

[Concentration of secondary impurities which could be accepted in the production of silicon solar cells to obtain a yield of 10 % (1), in the case of a mono-crystal.]

Impuretés	Concentration permise	
	atom/cc	ppm poids
Ti	4×10^{13}	0,001 4
Zr	4×10^{13}	0,002 6
V	1×10^{14}	0,003 6
Na	2×10^{14}	0,003 3
Cu	1×10^{15}	0,045
Fe	1×10^{15}	0,040
Mg	$> 2 \times 10^{15}$	$> 0,035$
Cr	5×10^{15}	0,19
Mn	2×10^{16}	0,78
Ni	$> 4 \times 10^{16}$	$> 1,67$
B	10^{17}	0,77
C	2×10^{17}	1,71
Al	3×10^{17}	5,76

à la pureté du sable siliceux et du réducteur de départ. C'est ainsi que la concentration d'un élément peut varier d'un facteur 10, d'un échantillon à l'autre.

2.2 CARACTÉRISTIQUE DU MATÉRIAU RECHERCHÉ. —

L'affinage du silicium métallurgique consiste à amener de façon reproductible sa teneur en impureté à une valeur totale donnée. Une étude réalisée aux Etats-Unis permet d'évaluer la concentration en impureté tolérable dans le silicium photovoltaïque sans modification du rendement de la photopile [1]. Une première conclusion indique que le titane, le vanadium et le zirconium ont une grande influence sur l'effet photovoltaïque même à de très faibles concentrations. Par contre certaines impuretés telles que Ni, Mn, Mg, Cr, C, Al modifient peu les performances de la cellule et peuvent même les améliorer si elles sont présentes dans des limites de concentration bien précises (Tableau III). Le tableau IV traduit l'importance relative des impuretés du silicium de base en fonction des propriétés photovoltaïques. Il s'agira d'éliminer les différents éléments afin qu'ils atteignent des teneurs finales compatibles avec celles définies pour la réalisation des photopiles (Tableaux III, V).

3. Techniques expérimentales conçues pour l'élimination des impuretés par transformation solide-liquide et liquide-gaz en phase plasma. — 3.1 INTRODUCTION. — L'utilisation du plasma comme source enthalpique en métallurgie est apparue avec les

Tableau IV. — *Concentration en impuretés dans le matériau de départ (silicium métallurgique), leurs influences sur l'effet photovoltaïque. Résultats en ppm poids.*

[Concentration of impurities of the initial silicon (metallurgical silicon), their influence on photovoltaic effect. Results in ppm weight.]

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	104	105													

- Concentration de départ > 100
- Influence sur l'effet photovoltaïque Important

$100 < x < 10$

Faible

< 10

Tableau V. — *Elimination attendue en fonction de la transformation choisie : solide-liquide ou liquide-gaz.*

[Expected elimination in terms of the chosen transformation : solide-liquid or liquid-gaz.]

H																	He
Li	Be

Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	104	105															

- Ségrégation par zone fondue: k_0 10^{-7} à 10^{-4} Importante.
- Volatilisation 10^{-3} à 10^{-2}

10^{-3} à 10^{-2} moyenne ou faible

10^{-1} à 1

premiers fours à électrodes consommables en graphite. Cette technique se développa, notamment aux U.S.A., au Canada, en U.R.S.S. Des fours prototypes pilotes à l'échelle du mégawatt, préfigurant les réalisations industrielles, ont été construits et des sociétés telles que : Bethlehem Steel Co (U.S.A.), Foster Wheeler (Angleterre), Linde (U.S.A.), Ulvac (Japon), Electrotherm (Belgique), ont commercialisé de tels fours pour la production de métaux purs.

Le plasma, source d'enthalpie a un effet chimique de volatilisation de certains éléments, ce qui permet d'élaborer en une seule opération des matériaux de haute pureté [4-29]. Il faut rappeler la compacité des installations, leur souplesse d'utilisation et surtout les coûts de fonctionnement et d'investissement plus faibles qu'avec les procédés classiques [4].

Technologiquement les dispositifs les plus employés pour réaliser un plasma chaud sont : les décharges d'arc à courant continu ou alternatif et les techniques d'induction H.F. Les derniers offrent les avantages suivants :

- possibilité d'employer des gaz très réactifs en raison de l'absence d'électrodes ;
- vitesse d'éjection des gaz beaucoup plus faible permettant donc des durées de réaction plus importantes.

Cette technologie a été employée au laboratoire pour réaliser la fusion et la purification du silicium métallurgique.

3.2 CARACTÉRISATION DE L'APPAREILLAGE DE PRODUCTION DU PLASMA INDUCTIF. — Le choix de l'argon

comme fluide plasmagène s'impose par sa faible énergie d'ionisation : 15,7 eV. Mais les études faites sur le gaz plasmagène montrent que l'addition d'hydrogène dans un plasma d'argon permet de créer une atmosphère particulièrement réactive vis-à-vis des impuretés du métal en fusion. On élève sensiblement la température minimale atteinte et surtout la conductibilité thermique en ajoutant de l'hydrogène à l'argon [30-34]. Les températures moyennes au sein du plasma d'argon sont de 5 000 K à 9 000 K tandis qu'elles atteignent 8 000 K à 15 000 K avec l'hydrogène [34].

Le générateur de courant haute fréquence (20 MHz) est alimenté en courant triphasé 220 V. Un tube de silice vitreuse transparente de 30 mm de diamètre sert d'enceinte de décharge. Le gaz plasmagène arrive par une tête d'alimentation et chemine dans le tube. L'ionisation du mélange gazeux argon-hydrogène est assurée par 4 spires inductives refroidies à l'eau et la puissance maximale atteinte est de 12 kW.

3.3 TECHNIQUES CHOISIES POUR L'ÉLIMINATION DES IMPURETÉS PAR TRANSFORMATION EN PHASE PLASMA. — La transformation solide-liquide utilisée en zone fondue permet de déplacer le long d'un barreau les impuretés métalliques et métalloïdiques ayant des coefficients de partage favorables.

Le principe de cette technique est basée sur le déplacement d'une courte zone fondue le long d'un barreau de métal. La zone fondue traverse le lingot et ses deux interfaces solide-liquide sont l'interface fondante et l'interface solidifiante. La zone est capable

de redistribuer les impuretés principalement par les phénomènes qui se passent à l'interface de solidification.

Dans le cas des impuretés abaissant le point de fusion (a) il y a migration de celles-ci en queue de barreau ($k_0 < 1$). Si le soluté augmente le point de fusion (b), il y a migration des impuretés vers la tête du barreau ($k_0 > 1$).

Seuls les éléments ayant un coefficient de partage k_0 proche de l'unité, seront difficilement drainés : B, P, Ge, As (Tableaux V, VI).

Tableau VI. — Coefficient de partage des impuretés dans le silicium solide et liquide au point de fusion.

[Distribution coefficient of impurities in solid and liquid silicon at melting point.]

Impuretés	k_0	Impuretés	k_0
Ag	$1,1 \times 10^{-4}$	In	4×10^{-4}
Al	2×10^{-3}	Li	10^{-2}
As	0,3	Mg	2×10^{-3}
Au	$2,5 \times 10^{-5}$	Mn	10^{-5}
B	0,8	N	7×10^{-4}
Be	$1,3 \times 10^{-4}$	Na	2×10^{-3}
Bi	7×10^{-4}	Ni	10^{-4}
C	7×10^{-2}	O	1,4
Ca	0	P	0,35
Co	8×10^{-6}	S	10^{-5}
Cr	10^{-5}	Sb	$2,3 \times 10^{-2}$
Cu	4×10^{-4}	Sn	$1,6 \times 10^{-2}$
Fe	8×10^{-6}	Ta	10^{-7}
Ga	8×10^{-3}	Ti	10^{-5}
Ge	0,33	V	10^{-5}
		Zn	10^{-5}

Les impuretés dans le silicium présentent l'avantage d'avoir des coefficients de partage très favorables et d'une valeur inférieure à l'unité (sauf l'oxygène). Elles seront facilement drainées en queue de barreau.

Le tableau V permet de résumer l'élimination attendue en fonction de la transformation choisie : liquide-solide ou liquide-gaz. C'est ainsi qu'en combinant ces deux techniques les impuretés O, B, P, As qui sont difficilement éliminées par la technique de zone fondue pourront être éliminées par les hautes températures et la réactivité du plasma (argon-hydrogène).

3.4 INSTALLATION DE FUSION DE ZONE AU PLASMA. —

La technique de fusion de zone sous plasma réalisée au laboratoire [35, 36] consiste à créer une zone fondue sur un barreau métallique de $0,8 \text{ cm}^2$ de section et de 10 cm de long placé en nacelle de cuivre refroidie sous atmosphère contrôlée. Le déplacement de la nacelle s'effectue horizontalement : la zone fondue se déplacera de la tête à la queue du barreau. La fusion de zone au plasma est caractérisée par la température élevée de surface de l'échantillon par la vitesse élevée de déplacement (40 à 50 cm/h), par la volatilisation de certaines impuretés (Fig. 1).

Fig. 1. — Installation de fusion de zone sous plasma : 1. Tête d'amenée du fluide plasmagène ($\text{Ar} + \text{H}_2$). 2. Inducteur d'alimentation électrique (40 MHz-4 kV). 3. Nacelle refroidie.

[Installation of zone melting by plasma : 1. Inlet of plasma gas ($\text{Ar} + \text{H}_2$). 2. Inductor of electric feeding (40 MHz-4 kV). 3. Cooled crucible.]

L'installation du laboratoire comporte quatre spires inductives en cuivre refroidies à l'eau qui assurent l'ionisation du fluide plasmagène. L'étanchéité entre le tube de quartz et le dispositif de zone fondue est assurée par un rodage [29]. L'installation de zone fondue proprement dite se compose :

— d'une évacuation des gaz dans l'axe du tube de quartz ;

— de deux manchons horizontaux permettant le support de la nacelle ;

— d'un bâti en cuivre refroidi à l'eau permettant l'assemblage des deux manchons, du tube de quartz, et l'évacuation des gaz. Le métal à traiter est placé dans une nacelle de cuivre refroidie à l'eau et susceptible de se déplacer selon une direction horizontale et à vitesse donnée grâce à un moteur électrique.

L'échantillon se trouve à environ 2 cm de la dernière spire de l'inducteur. Afin de permettre au plasma de traiter l'échantillon dans de meilleures conditions un allongement de la flamme peut être effectué par un pompage des gaz à la sortie de l'installation.

3.5 TECHNIQUES D'ANALYSE CHOISIES. — Pour caractériser l'évolution de la pureté du silicium métallurgique, il est indispensable de disposer de plusieurs techniques d'analyse physique et chimique capables de mesurer la teneur en impuretés.

Parmi les principales techniques permettant l'analyse des traces avec une grande sensibilité et une grande précision nous avons choisi :

- l'analyse par spectrométrie de masse,
- l'analyse par radioactivation.

3.5.1 Analyse par spectrométrie de masse. — L'avantage essentiel de la spectrométrie de masse est [37, 38] sa grande sensibilité : détection pour la plupart des éléments de concentration de 0,001 à 1 ppm poids pour les éléments monoisotopiques. Cependant l'analyse de certaines impuretés dans le silicium comporte une erreur pouvant être importante : en effet les isotopes du fer, de l'azote et du soufre sont en interférence avec Si^{2+} . Il existe également un effet de matrice sur l'impureté aluminium. La reproductibilité de l'analyse dépendra de la localisation des impuretés en solution solide en précipité ou en inclusion.

3.5.2 Analyse par radioactivation neutronique [38, 39, 40]. — La majorité de nos échantillons de silicium ont été analysés par cette technique. Néanmoins compte tenu de la purification du silicium obtenu par fusion de zone au plasma nous sommes arrivés aux limites de détection pour de nombreux éléments et notamment dans le cas de l'aluminium et du fer. La limite de détection pour les impuretés aluminium et fer se situe aux environs de 1 à 0,1 ppm dans la matrice de silicium selon la masse analysée et les conditions d'irradiation choisies.

4. Analyse du fonctionnement de la fusion de zone sous plasma. — **4.1 MODIFICATIONS APPORTÉES PAR LA FUSION DE ZONE SOUS PLASMA.** — Si le principe utilisé est le même que dans la technique classique, il est important de souligner que la technologie choisie provoque des différences fondamentales sur le processus de drainage des impuretés par suite d'une modification des mécanismes de transfert de chaleur et de matière.

La fusion de zone sous plasma présente la particularité de posséder deux interfaces de drainage des impuretés : une interface solide-liquide et une inter-

Fig. 2. — Caractéristiques de la zone fondue sous plasma : a) Schéma de la zone fondue dans le cas d'un barreau de silicium. Examen des coupes de la zone selon les cotes Z_1 , Z_2 , Z_3 . b) Variation de la température du métal dans la zone fondue pour les cotes Z_1 , Z_2 , Z_3 . Mise en évidence du gradient thermique donc du gradient de viscosité dans le liquide :

$$\frac{T(Z_1) - T(Z_2)}{Z_1 - Z_2} < \frac{T(Z_2) - T(Z_3)}{Z_2 - Z_3}$$

c) et d) Variation de la concentration en impuretés dans la zone fondue pour les cotes Z_1 , Z_2 , Z_3 . — Concentration théorique sans tenir compte de l'effet du gradient. - - - - - Concentration modifiée par l'effet du gradient de concentration. Mise en évidence du gradient de concentration vertical dans le liquide :

$$\frac{C(Z_1) - C(Z_2)}{Z_1 - Z_2} < \frac{C(Z_2) - C(Z_3)}{Z_2 - Z_3}$$

[Characteristics of plasma melted zone : a) Schematic representation of melted zone in case of a silicon bar. Test of the zone, axes Z_1 , Z_2 , Z_3 . b) Temperature variation of the metal in the melted zone for level Z_1 , Z_2 , Z_3 . Thermic gradient (i.e.) and liquid viscosity :

$$\frac{T(Z_1) - T(Z_2)}{Z_1 - Z_2} < \frac{T(Z_2) - T(Z_3)}{Z_2 - Z_3}$$

c) et d) Concentration gradient of impurities in the melted zone for level Z_1 , Z_2 , Z_3 . — Theoretical concentration without considering gradient effect. - - - - - Modified concentration by gradient effect. Vertical gradient of concentration in the liquid :

$$\frac{C(Z_1) - C(Z_2)}{Z_1 - Z_2} < \frac{C(Z_2) - C(Z_3)}{Z_2 - Z_3}$$

face liquide-gaz. L'interface liquide-gaz est la zone d'échange thermique : sa caractéristique principale est une température très élevée (2 000 à 2 300 °C).

Le transfert de matière à travers cette interface dépend de 3 facteurs essentiels : la vitesse de transfert des impuretés au voisinage de l'interface, la tension de vapeur des espèces à éliminer et leur réactivité vis-à-vis du plasma argon-hydrogène.

L'interface solide-liquide est une interface d'échange de matière et de chaleur qui permet une redistribution des impuretés présentes dans le silicium de départ. La vitesse d'extraction des impuretés de la phase liquide dépend de nombreux facteurs tels que la surface d'échange de l'interface, le coefficient de partage, les coefficients de diffusion et l'épaisseur de la couche limite, les gradients de concentration et les gradients thermiques (Fig. 2).

La goutte liquide joue alors le rôle de *solvant* dans un processus d'extraction solide-liquide. Aussi les mouvements consécutifs qui vont caractériser la goutte vont permettre de drainer les impuretés de l'interface solide-liquide vers l'interface liquide-gaz. Dans ces conditions les paramètres de travail sont liés à la viscosité du liquide, aux gradients thermiques (700 °C/cm) capables de produire dans la goutte un mouvement convectif vers la surface.

Enfin il faut souligner que la vitesse de déplacement de la goutte définie par l'expérimentation provoque l'apparition d'un front de solidification oblique qui permet d'obtenir une zone liquide de forme trapézoïdale : le front de fusion est vertical par suite de son contrôle par un jet d'hydrogène froid, tandis que le front de solidification fait un angle de 60°. Il faut préciser que la face du matériau au contact avec la nacelle reste non fondue.

La figure 4 permet d'expliquer en partie le mécanisme de drainage vers la surface produit par la goutte

liquide par suite du gradient thermique et du gradient de concentration. Ces phénomènes sont responsables de l'augmentation de la cinétique de purification du matériau, nous allons en présenter la justification expérimentale et théorique.

4.2 ASPECT MACROSCOPIQUE DE LA FUSION DE ZONE SOUS PLASMA. MISE EN ÉVIDENCE DES INTERFACES D'ÉCHANGE MASSIQUE ET THERMIQUE. — 4.2.1 *Rôle du plasma sur l'élimination des impuretés à l'interface liquide-gaz.* — Nous avons effectué avec la torche à plasma deux fusions statiques sur un échantillon de silicium métallurgique. Entre les deux traitements l'échantillon est retourné dans la nacelle. Chaque fusion dure 5 min. à une puissance de 7 kW avec des débits de 30 l/min. d'argon et 0,6 l/min. d'hydrogène. L'échantillon est situé dans le plasma au niveau de la dernière spire et est fondu complètement à chaque traitement.

L'analyse de la partie supérieure de l'échantillon montre une bonne élimination des impuretés et notamment celles ayant une haute tension de vapeur. Pour un élément tel que Ga la concentration de départ n'est pas modifiée, pour d'autres il y a un enrichissement (Tableau VII). Ce dernier fait traduit la variation de la pureté de l'échantillon au cours de sa phase de refroidissement : le gradient thermique vertical produit une ségrégation des impuretés dans la dernière partie se solidifiant c'est-à-dire au voisinage de la surface de l'échantillon. Ce phénomène explique en partie l'augmentation de la teneur en certaines impuretés dans la partie supérieure de l'échantillon (Tableau VII).

4.2.2 *Mise en évidence du gradient thermique et massique. Purification obtenue par l'interface solide-liquide.* — Dans notre dispositif de fusion de zone

Tableau VII. — *Résultats d'une fusion statique avec une torche à plasma. Résultats en ppm poids.*

[Results of a static fusion by plasma torch. Results in ppm weight.]

Éléments	Silicium de départ	Silicium traité	Éléments	Silicium de départ	Silicium traité
—	—	—	—	—	—
Al	2 800	1 900	Ga	1,5	1,5
Ag	< 0,7	0,115	La	4,79	0,19
As	< 0,21	0,010	Mn	84	0,7
B	10	10	Na	340	0,39
Ce	8,98	2,4	S	90	3
C	1 900	900	Sc	0,99	0,030
Ca	2 100	6 900	P	16	8
Co	9	0,2	Ta	< 0,012	0,000 51
Cr	74	1,4	Ti	160	105
Cl	240	11	V	85	30
Cs	< 0,05	< 0,008	W	1,50	0,003 2
Fe	3 579	85	Zr	< 0,9	0,06
Hf	0,038	0,19	Zn	40	2
In	0,08	< 0,04			

sous plasma le barreau à traiter ($L = 10$ cm, $S = 0,8$ cm²) est placé dans une nacelle de cuivre refroidie. Les essais de fusion montrent que seule la partie supérieure du barreau est fondue, la partie inférieure, en contact avec la nacelle froide reste à l'état solide durant le traitement. Ainsi la présence du gradient thermique vertical permet de prévoir la diffusion des impuretés vers la surface.

La mise en évidence de cette diffusion a été faite sur un barreau de silicium métallurgique immobile et chauffé en son milieu pendant deux minutes. Les analyses ponctuelles (Fig. 3, Tableau VIII) dans la zone fondue confirme que les impuretés se rassemblent sur la dernière partie qui se solidifie soit la surface supérieure du barreau. Par ailleurs la différence de concentration entre le silicium métallurgique et l'interface liquide (Fig. 3, partie 2) montre que l'interface solide-liquide en se déplaçant rejette les impuretés à l'intérieur de la zone liquide.

Fig. 3. — Schéma du barreau traité en fusion statique.

[A bar treated by static fusion.]

Tableau VIII. — Mise en évidence du drainage des impuretés en surface du barreau. Résultats en ppm poids.

[Impurities drainage to the bar surface. Results in ppm weight.]

Eléments	Analyse (1) surface de la zone liquide	Analyse (2) interface liquide	Silicium métallurgique
—	—	—	—
Al	7 150	2 200	2 800
V	180	43	85
Mn	350	76	140
Cl	< 6	< 4,5	240
Co	31	6,5	9
Fe	12 600	2 500	3 579
Ba	150	50	120
Cr	150	40	75
Au	0,02	0,002	0,01

Entre chaque passage le barreau est tourné de 180 degrés dans la nacelle. Les impuretés ayant diffusé en surface se retrouvent donc en contact avec la nacelle froide. Ceci présente l'avantage de ne pas drainer ces impuretés au passage suivant, et ne pas polluer le métal traité par le cuivre de la nacelle refroidie.

4.3 PROPOSITION D'UN MODÈLE DESCRIPTIF DU PROCESSUS DE PURIFICATION DE FUSION DE ZONE AU PLASMA. — Le processus de fusion de zone sous plasma peut être globalement présenté comme un mécanisme d'extraction d'impuretés à travers deux interfaces gaz-liquide et liquide-solide. Le transfert de matière entre ces deux interfaces s'effectue par l'intermédiaire de la zone liquide dont les caractéristiques physico chimiques permettent de favoriser le drainage des impuretés de l'interface solide-liquide vers l'interface liquide-gaz.

Il est possible de représenter les principaux phénomènes physiques à l'intérieur de la zone fondue et au niveau de deux interfaces par la figure 4.

Fig. 4. — Action conjuguée des paramètres dans le processus de purification sous plasma : 1. Effet de la ségrégation des impuretés à l'interface, 2. Effet des gradients thermique et massique à l'interface, 3. Effet résultant de 1 et 2, 4. Effet résultant du déplacement de la zone et de 3, 5. Effet des gradients thermique et massique qui existent en surface (dû à la zone réactive du plasma), 6. Effet résultant de 4 et 5, 7. Effet convectif dû aux phénomènes existants au front de fusion et à la présence de la zone réactive, 8. Zone de concentration des impuretés en surface, 9. Zone réactive du plasma.

[Influence of all parameters in the process of purification by plasma : 1. Effect of separation of impurities at the interface, 2. Effect of thermic and mass gradients at the interface, 3. Resulting effect of 1 and 2, 4. Resulting effect of displacement of the zone and of 3, 5. Effect of mass and thermic gradients existing at the surface (due to the reactive zone of plasma), 6. Resulting effect of 4 and 5, 7. Convection effect due to phenomena existing in the fusion interface, 8. Concentration zone of impurities at the surface, 9. Reactive zone of plasma.]

Les impuretés directes situées à proximité immédiate de l'interface de solidification seront plus solubles dans la phase liquide que dans la phase solide [1]. Sous l'action des gradients thermique et massique ces impuretés auront tendance à se déplacer de la couche de diffusion vers l'interface gaz-liquide [2]. Dans la zone liquide l'effet conjugué des gradients verticaux et du déplacement de la zone, provoque le rassemblement des impuretés en surface [8]. Les impuretés à tension de vapeur élevée seront éliminées [9] et les autres seront drainées [5] en surface et en queue de barreau.

Le tableau IX permet de mettre en évidence la purification obtenue en tête du barreau. Il souligne que les impuretés dont les coefficients de partage sont

Tableau IX. → *Caractéristiques du silicium métallurgique et purification obtenue en tête de barreau après 2 passages à 40 cm/h. Résultats en ppm poids.*

[Characteristics of metallurgical silicon and purification obtained at the head of the bar after 2 pass at 40 cm/h. Results in ppm weight.]

Eléments	Coefficients de partage des impuretés dans le silicium	Silicium métallurgique	Silicium purifié
Al	2×10^{-3}	2 800	32
Au	$2,5 \times 10^{-3}$	0,001	0,000 1
Ba		$\begin{cases} 10 \\ 115^* \end{cases}$	1
Ca		2 100	
Cl		240*	< 0,05
Co	8×10^{-6}	5	0,02
Cr	10^{-5}	$\begin{cases} 40 \\ 75^* \end{cases}$	0,16
Cu	4×10^{-4}	40*	
Fe	8×10^{-6}	3 780	7
Mg		$\begin{cases} 100 \\ 460^* \end{cases}$	< 2
Mn	10^{-5}	$\begin{cases} 84 \\ 140 \end{cases}$	1,8
Sc		0,99	0,01
Ti	10^{-5}	160*	
V	10^{-5}	85*	2,1
Zn	10^{-5}	40*	< 0,2
Zr		0,3	0,1

favorables au processus de drainage ou d'évaporation subissent une élimination importante.

Il convient dans ces conditions d'étudier de façon systématique le rôle des paramètres d'action sur la modification de la teneur en impureté le long du barreau de silicium et de tenter de corrélérer ces mesures avec les paramètres qui caractérisent les interfaces et l'état liquide.

5. Conclusion. — Le travail entrepris avait pour but de définir une voie d'élaboration du silicium photo-

voltaïque dans des conditions compatibles avec une élaboration industrielle (50 F/kg). L'examen préalable des conditions actuelles d'élaboration et des objectifs à atteindre exigeait de proposer une technique d'élaboration distincte de la voie choisie pour l'élaboration du silicium électronique.

Dans ce but nous avons choisi de purifier le silicium métallurgique par la technique de fusion de zone sous plasma. Les techniques de vaporisation et de fusion sous plasma d'arc sont déjà employées pour la purification des métaux réfractaires (W, Mo). Nous avons choisi la technique de fusion de zone sous plasma H.F. pour satisfaire aux exigences de pureté imposées (teneur maximale en impureté de 0,1 ppm). Cette technique de fusion de zone sous plasma a été mise au point au laboratoire par l'emploi d'une torche H.F. de 8 kW et d'une nacelle porte échantillon en cuivre refroidi. Le contrôle de la pureté de l'atmosphère évite la contamination et l'oxydation de l'échantillon.

Nos travaux ont permis l'élaboration d'un modèle expérimental de la fusion de zone sous plasma, en particulier ils soulignent que cette technique s'apparente davantage à une technique d'extraction liquide-solide et liquide-gaz qu'à la technique usuelle de fusion de zone. La réactivité du plasma sur l'interface liquide-gaz participe à l'extraction des impuretés par évaporation ou par réaction des impuretés métalliques et métalloïdiques présentes dans le matériau fondu. Nous avons montré que la goutte fondue présente des mouvements convectifs liés aux gradients de concentration et aux gradients thermiques, ces phénomènes accentuent le processus de ségrégation des impuretés en les drainant à la surface du matériau.

Il est nécessaire maintenant d'analyser les variables d'actions pour la mise au point de cette technique et de définir les caractéristiques des interfaces de purification afin d'obtenir un silicium de pureté photovoltaïque dans des conditions technico-économiques satisfaisantes. Cette question fera l'objet d'un prochain article.

Bibliographie

- [1] AMOUROUX, J., FAUCHAIS, P., MORVAN, D., ROCHER, D., *Ann. Chim.* **4** (1979) 231-255.
- [2] BOUTEILLON, J., BOEN, R., BARBIER, M. J., Communication *Obtention de silicium électrolytique pur en milieu NaS-KS fondu à 750 °C.* 6-8 juin 1979. Journées d'études sur les sels fondus, Liège.
- [3] BOEN, R., Thèse de Docteur-Ingénieur, septembre 1979, Ecole d'électrochimie, Grenoble.
- [4] AMOUROUX, J., CODRON, J. L., MORVAN, D., *Rev. Gén. Electr.* **87** (1978) 519-530.
- [5] GOLD, R. G., SANDALL, W. R., CHEPLICK, P. G., MACRAE, D. R., *Plasma reduction of iron oxide with hydrogen and natural gas at 100 kW and one megawatt.* Homer Research laboratories, Bethlehem Steel Co. Bethlehem, Pa, 18016.
- [6] MACRAE, D. R., *Plasma processing in extractive metallurgy.* Arc-plasma processing workshop 28th annual gaseous electronics conference (The American Physical Society). University of Missouri Rolla. Oct. 21-24, 1975.
- [7] FAUCHAIS, P., BOURDIN, E., *La chimie des plasmas et ses débouchés à court terme sur des synthèses inorganiques à caractère industriel.* (Laboratoire de thermodynamique U.E.R. des Sciences, Université de Limoges). Congrès National des plasmas CNRS, Paris du 6 au 10 décembre 1976.
- [8] International Round Table on study and application of transport phenomena in thermal plasma, Font-Romeu, Sept. 1975.
- [9] GILLES, H. L., CLUMP, C. W., Reduction on iron ore with hydrogen in a direct current plasma jet. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **9** (1970) 194-207.
- [10] REED, T., Induction coupled Plasma Torch. *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 821-824.
- [11] BONET, C., *Thermal Plasma Processing. C.E.P.*, p. 63-69, 1976.
- [12] WINKLER, O., Le développement de la métallurgie sous vide et ses perspectives, *Le Vide* n° 181 (1976) p. 1-14.
- [13] McCULLOUGH, R. J., *The plasmarac Furnace. A new concept*

- in melting metals. Proceeding of Electric Furnace conference (1962) p. 319-332.
- [14] HAMBLYN, S. M. L., National Institute for Metallurgy. Report n° 1895. A review of application of plasma technology. With particular reference to Ferro-Alloy production 14th, avril 1977, I.S.B.N., 0 86999 381 X.
- [15] SAYCE, I. G., Ph D., *Plasma Processes in extractive metallurgy*. 533.9 : 669.053. Division of inorganic and metallic structure National Physical Laboratory, Teddington Middlesex 1977.
- [16] *Plasma Furnace Processing*, A proposal for the production of Steel from coal and iron ore concentrate using the Tetronics. Expanded Precessive Plasma 1977. Tetronic Research and Development Co. Ltd. Faringdon, Oxfordshire. Foster Wheeler Limited, Reading Berkshire.
- [17] *Plasma Furnace Processing*, A proposal for the production of Steel From Red Mud and Coke or Coal Fines using the. Tetronics Expanded Precessive Plasma System 1977. Tetronics Research and Development Co. Ltd. 5b Lechlade Road, Faringdon, Oxfordshire SN7 8AJ. Foster Wheeler Limited. Foster Wheeler House, Station Road, Reading, Berkshire. RG1 1 LX.
- [18] BOURDIN, E., AUBRETON, J., FAUCHAIS, P., U.E.R. des Sciences de Limoges. Laboratoire de Thermodynamique. Composition et fonctions thermodynamiques des mélanges $\text{CH}_4\text{--H}_2$, $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{--Fe--O}_2$, $\text{H}_2\text{--Fe--O}_2$, Détermination de l'action réductrice du mélange $\text{CH}_4\text{--H}_2$ sur Fe_2O_3 . 3^e *Symposium International de Chimie des Plasmas*. Limoges, 13-19 juillet 1977, Tome II.
- [19] COLDWELL, D. M., ROQUES, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1686.
- [20] COLDWELL, D. M., *High Temp. Sci.* **8** (1976) 309-316.
- [21] ROQUES, R. A. and al., Texas Instruments, Incorporated. Dallas, Texas. Rapport n° 1, ERDA/JPL/954412-76/1.
- [22] ROQUES, R. A., COLDWELL, D. M., Texas Instruments, Incorporated Dallas, Texas. Rapport n° 3, ERDA/JPL/954412-76/3.
- [23] RODOT, M., BARBE, M., DIXMIER, J., *Revue Phys. Appl.* **12** (1977) 1223.
- [24] DURAND, H., *L'onde électronique* **55** (1975) 161.
- [25] HUNT, L. P., Rapport interne Dow Corning Corporation, Hemlock, 48626, Michigan 1976.
- [26] AMOUROUX, J., TALBOT, J., *Ann. Chim.* **4** (1969) 351.
- [27] AMOUROUX, J., TALBOT, J., *Ann. Chim.* **6** (1971) 391.
- [28] BRODSKY, M. H., *Thin Solid Films* **50** (1978) 57-67.
- [29] SOLOMON, I., Colloque *Les photopiles au silicium*. L.E.P. Limeil Brevannes, 16-17 oct. 1978.
- [30] RONDOT, B., ANTONIUCI, P. A., MONTUELLE, J., CHAUDRON, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Sér. C* **266** (1968) 363.
- [31] MARSCHALL, G. W., MYERS, J. D., RENOSTORFF, M., *Met. Eng. Q.* **14** (1974) 19.
- [32] RONDOT, B., DURAND, J. C., MONTUELLE, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Sér. C* **268** (1969) 1502.
- [33] REED, T., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 821.
- [34] RONDOT, B., Thèse de l'Université. Préparation d'aciers inoxydables de très haute pureté à l'aide du four à plasma.
- [35] AMOUROUX, J., MORVAN, D., Brevet Français (ANVAR) n° 78292 65 du 13 octobre 1978. *Procédé de purification et d'élaboration de cristaux par fusion de zone utilisant un jet de plasma et installation correspondante*.
- [36] AMOUROUX, J., MORVAN, D., Brevet Français (ANVAR) n° 7911607 du 8 mai 1979. Premier certificat d'addition à la demande Française n° 7829265.
- [37] Techniques de l'Ingénieur, Analyse Chimique et Caractérisation.
- [38] MARTIN, J., TOUSSET, J., *Revue Phys. Appl.* **1** (1966) 243.
- [39] FEDOROFF, M., REVEL, G., *Nucl. Instrum. Methods* **143** (1977) 277.
- [40] FEDOROF, M., BLOURI, J., REVEL, G., *Nucl. Instrum. Methods* **113** (1973) 589.