

PURIFICATION DU SILICIUM METALLURGIQUE PAR UNE TECHNIQUE DE
FUSION DE ZONE SOUS PLASMA

par J.AMOURoux, D.MORVAN - Laboratoire de Génie Chimique,
E.N.S.C.P. 11, rue Pierre et Marie Curie.75231 PARIS CEDEX 05
France

Abstract.

Plasma melting zone technique is a process that permits of the direct purification of metallurgical-grade silicon to photovoltaic-grade silicon. This technique consists of placing a bar of silicon under the influence of argon-hydrogen plasma that produces a melted zone, and displacing it along the bar to drain impurities on to the surface and to the end of the bar. Then an acidic treatment (HF-HNO_3) is applied to eliminate the impurities between each zone pass. At the end of the operation a concentration of impurities less than 1 ppm is obtained. Mass transfer is independent of the rate of displacement which is around 40cm/h but of the rate of heat transfer.

I. Introduction.

L'obtention de silicium photovoltaïque est actuellement un problème technique et économique. Toutefois l'aspect économique c'est-à-dire son prix de revient définit le choix de la technique d'élaboration. Les travaux les plus récents s'orientent soit vers l'emploi du silicium métallurgique purifié par voie humide par des techniques de distillation, soit par l'emploi de technique plasma avec réduction du tétrachlorure de silicium par un plasma de Na ou de Mg. Notre choix consiste à employer le silicium métallurgique bon marché, et à en effectuer la purification par une technique de fusion de zone sous plasma. Notre propos est de présenter les caractéristiques techniques et physicochimiques de la méthode et les caractéristiques de matériau élaboré.

II. Principe de l'installation employée.

La réalisation d'une installation de fusion de zone sous plasma exige de prendre en considération les phénomènes suivants : nécessité d'opérer sous nacelle de cuivre refroidie pour éviter la contamination de l'échantillon, choix d'une atmosphère réductrice pour éviter l'altération superficielle du matériau, emploi d'une technique plasma sans électrode pour éviter l'introduction de vapeur métallique dans l'échantillon. Ces conditions ont été réunies par la réalisation de l'installation (Fig. 1) suivante. Un plasma HF d'argon-hydrogène est créé dans une enceinte de quartz et alimenté à la puissance de 8 kWh pour un débit

gazeux de 30 l/mn. Le plasma ainsi créé rentre dans une chambre de cuivre refroidie à l'intérieur de laquelle une nacelle en cuivre refroidie horizontale joue le rôle de porte échantillon. Le déplacement de la nacelle est réalisé par un moteur électrique à vitesse variable (20-40cm/h). L'étanchéité du dispositif est réalisée par des joints sphériques (quartz-cuivre) pour le plasma et par des joints toriques pour les autres ouvertures. L'échantillon traité pour nos essais a une longueur de 10cm et un diamètre de 8 à 10mm.

III. Analyse des variables d'action de la technique.

La technique de fusion de zone sous plasma s'apparente davantage à une technique d'extraction liquide-solide et liquide-gaz qu'à la technique usuelle de fusion de zone. En effet, il faut souligner que la réactivité du plasma sur l'interface liquide-gaz participe à l'extraction par évaporation et réaction des impuretés métalliques et métalloïques présentes dans le matériau fondu. D'autre part l'extraction des impuretés de l'interface liquide-solide dépend non seulement du coefficient de partage entre phase mais également des mouvements convectifs présents dans la goutte liquide. Ceux-ci sont amplifiés par le gradient thermique dû au transfert de chaleur dans la technique plasma (Fig. 2).

Ainsi le rôle des variables d'action de l'expérience se traduit par les résultats expérimentaux suivants :

1- nombre de passage de l'échantillon sous plasma : La purification en tête de barreau est dans un rapport 100 à 1000 par rapport au silicium de départ après 2 passages. Toutefois la concentration en impuretés au départ (20.000 ppm) exige environ 8 passages à une vitesse de 40cm/h. A titre d'exemple l'élimination de l'aluminium exige 8 passages et sa teneur initiale de 2 800 ppm s'établit à 10-20 ppm en fin de traitement.

2- influence du traitement acide : Le drainage des impuretés en surface est une caractéristique de cette technique, leur élimination par un drainage superficiel du barreau dans le mélange HF-HNO₃ permet après 4 passages à 40cm/h d'obtenir un métal dont la pureté est compatible avec l'application photovoltaïque. En effet toutes les impuretés ont une teneur inférieure au ppm et pour celles qui ont un effet sur le rendement de la cellule leurs concentrations sont compatibles avec les exigences de l'effet photovoltaïque (Tableau 1).

3- influence de la vitesse de déplacement de la zone fondue : Des essais aux vitesses de 20, 30 et 40cm/h ont montrés une faible variation du processus de drainage en fonction de la vitesse. Ils soulignent que les paramètres transfert de matière à l'interface n'est pas limité par le processus diffusionnel en raison du fort gradient thermique et des mouvements convectifs présents dans la goutte fondue. Ce fait est

corroboré par l'importance du drainage en surface des impuretés.

IV. Interprétation du mécanisme de purification.

L'analyse des variables d'action choisies et des paramètres physicochimiques aux interfaces et dans le liquide a été réalisée dans le tableau 2. Il indique trois aspects complémentaires des mécanismes d'extraction des impuretés.

1- L'extraction gaz-liquide qui dépend de la réactivité du plasma de la température de surface du liquide et des tensions de vapeur des éléments volatils.

2- L'extraction solide-liquide qui dépend des paramètres interfaciaux : surface d'échange, coefficient de diffusion, coefficient de partage, transfert thermique et rôle des gradients thermiques et massiques.

3- Le transfert de matière dans le liquide qui dépend de la viscosité du liquide, des mouvements de convection dus aux gradients thermique et massique, et des coefficients de diffusion.

Ces trois mécanismes sont responsables des résultats observés et justifient le rôle du traitement acide qui complète l'élimination superficielle des impuretés par dissolution.

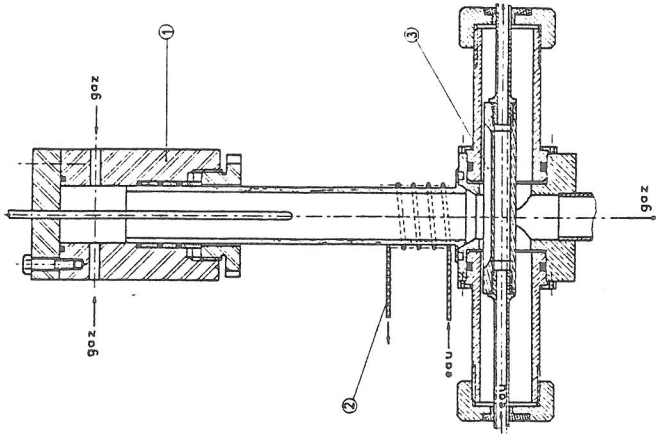
V. Conclusion.

Les caractéristiques physicochimiques du silicium obtenues permettent de proposer cette technique pour la fabrication du silicium photovoltaïque polycristallin. Il s'agit d'un matériau de type "p" dont la taille des grains (quelques mm à quelques cm) le rend compatible à une utilisation directe après découpage en tranches, dopage et assemblage. Du point de vue fondamental elle exige de revoir les modèles de purification par fusion de zone classique qui ne s'applique plus à la technique plasma.

VI. Bibliographie.

- PFAMM (W.G.) - Zone Melting 1958, 2ème édition
 AMOUROUX (J.), FAUCHAIS (P.), MORVAN (D.), ROCHER (D.) -
 Ann. Chim., 1979, Vol.4, n°3, 231.
 AMOUROUX (J.), MORVAN (D.) - Brevet Français 1978, n°7829265
 Premier certificat d'addition au brevet n° 7829265.
 HUNT (L.P.) - 12th I.E.E.E. Photovoltaic Spec. Conf.
 15-18 Nov. 1976 - Baton Rouge, Louisiana,
 p.347.
 RODOT (M.), BARBE (M.), DIXMIER (J.) - Rev. Phys. Appl.
 1977, 12, 1223.

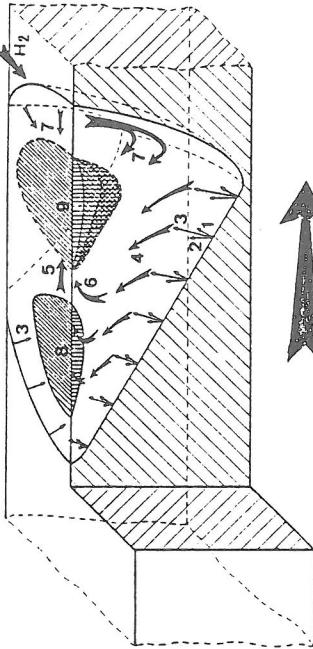
Fig. 1 INSTALLATION DE FUSION DE ZONE SOUS PLASMA



- 1 - Tête d'amorçage du fluide plasmagène (Ar + H₂)
- 2 - Inducteur d'alimentation électrique (50MHz - 4kW)
- 3 - Nozzle refroidie

Figure 2

Action conjuguée des paramètres dans le processus de purification sous plasma



Sens de déplacement de la zone fondue

- 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 (du à la zone réactive du plasma)
- 6 : Effet résultant de 4 et 5
- 7 : Effet convectif du 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

		Variables d'action						
		Traitement acide	T avec Puissance et (H ₂)	vitesse	Réactivité de H ₂	nombre de passage	Bilan	
Paramètres à l'interface solide-liquide	Surface d'échange		+	+			+	
	Coefficient de diffusion		+			+	+	
	Épaisseur de la couche de diffusion		+	-		+		
	Coefficient de partage effectif k		+	-				
	Gradient thermique		+	-		+		
	Gradient de concentration	Vertical			+			+
		horizontal		+				+
PURIFICATION		○	+		○	+		
Paramètres du liquide	Température du liquide		+	-		+		
	Coefficient de diffusion		+	-		+		
	Viscosité du liquide		+	-		+		
	Gradient thermique		+			+	+	
	Gradient de concentration		+	+			+	
	PURIFICATION		○	+		○	+	
Paramètres à l'interface liquide-gaz	Élimination des impuretés par augmentation des tensions de vapeur		+	-		+		
	Surface d'échange		+	+			+	
	Élimination des impuretés par réaction chimique			-	+	+		
	PURIFICATION	○	+		+	+		
PURIFICATION GLOBALE		+	+	○	+	+		

Tableau 2

Influence des variables d'action sur les paramètres modifiant la purification.

Impuretés	Coefficients de partage des impuretés dans le silicium	Silicium métallurgique	Silicium 2 passages 20cm/h		Silicium 5 passages 40cm/h avec 2 traitements acides	Silicium 4 passages 40cm/h	Silicium 4 passages 40cm/h avec 4 traitements Wecker acides	Silicium polycristallin avec 4 traitements Wecker
			Analyse spectro de masse	Analyse radioactivation				
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	2800	2000*	200		33	1	0,5
Au	$2,5 \cdot 10^{-5}$				0,0001	0,0003	0,00002	0,00005
Ba		{ 20 120*	45*		2,5	0,09	0,9	0,15
Ca		2100	450*					
Cl		240*	3*			0,08	0,02	0,002
Co	$8 \cdot 10^{-6}$	5		0,001	0,02	0,004	0,008	0,0007
Cr	10^{-5}	{ 40 75*	2*	0,04	0,15	0,01	0,01	0,003
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	40*	2*		0,03			
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$	3780	55*	4,5	5,7	1	1	0,4
Mn	10^{-5}	{ 84 140	10*	0,13	0,008	0,3	0,003	0,005
Sc		0,99		0,0003	0,05	0,0001	0,0001	0,00001
Ti	10^{-5}	160*	25*					
V	10^{-5}	85*	2*		1	0,1	0,0004	0,002
Zn	10^{-5}	40*	3*	0,004		0,1	0,001	0,003
Zr		0,3		0,02	1,5	0,13	0,07	0,24

Tableau 1

Analyse du silicium purifié - Résultats en ppm poids.

Remerciements.

L'ensemble des analyses par radioactivation a été effectuée par l'équipe du laboratoire de métallurgie du C.N.R.S. 15, rue Georges Urbain 94400 Vitry-sur-Seine.

Service de radioactivation de :

M.M. REVEL, FEDEROFF, ROUCHAUD.