

Modélisation expérimentale du transfert de masse en croissance cristalline par des méthodes électrochimiques en présence d'ultrasons

N. EL GHANI¹, V. BOTTON^{1,2}, S. MIRALLES¹, M. H. ALLOUCHE², S. MARCELIN³, B. TER-OVANEISSIAN³, D. HENRY¹

1. Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique, CNRS/Université de Lyon, Ecole Centrale de Lyon / Université Lyon 1 / INSA de Lyon, ECL, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex, France, nouhayla.el-ghani@insa-lyon.fr
 2. INSA Euro-Méditerranée, Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Route de Meknès, BP 51, 30000 Fès, Maroc
 3. Laboratoire MATEIS UMR CNRS 5510, Université Lyon 1 / INSA de Lyon, Bat L. de Vinci, 21 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne cedex, France.

Abstract

The approach developed in this paper is based on water experiments, considered as demonstrators of phenomena present during Silicon directional solidification. We focus mainly on solute segregation. In fact, this paper presents an original experiment where we introduce electrochemical techniques in order to quantify and understand the mass transfer phenomena. Measurements are performed in a demonstrator containing a transparent electrolyte. Acoustic waves are used to generate a steady flow. The acoustic beam is reflected on the upper wall, which contain the electrodes. This wall represents the metal solidification front. The electrodes enable us to characterize the mass transfer by diffusion through the boundary layer. Some first results are presented in this paper. In fact, due to the implemented experimental protocol, we are able to characterize the thickness of the boundary layer. Further measurements will be carried out to have a better vision and understanding of the physical phenomena present in this layer.

Mots clefs: *Silicium photovoltaïque, Ségrégation, Acoustic Streaming, Electrochimie.*

1. Introduction

Dans le cadre de l'exploitation de l'énergie solaire par l'intermédiaire des cellules photovoltaïques, la croissance de la production du Silicium Photovoltaïque (Si-PV) rend l'innovation essentielle pour mettre en place, d'une part, des techniques efficaces pour la purification du Si-PV, et d'autre part, pour améliorer les moyens de modélisation de ces procédés. Un des problèmes majeurs rencontrés lors de la production à grande échelle de Si-PV est le contrôle de la concentration en dopants dans le silicium lors de la phase de solidification et par conséquent garantir une meilleure homogénéité du matériau fini. La mise au point de techniques de brassage est une solution envisagée pour évacuer les impuretés accumulées au front de solidification et les répartir de manière homogène, ce qui

permettra la production de lingots de Si-PV de grandes dimensions et à des coûts réduits.

Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement au brassage par ultrasons car cette technique a l'avantage d'être non intrusive et localisée. Le brassage par ultrasons consiste à générer un écoulement *via* la propagation d'une onde ultrasonore au sein du fluide, ce phénomène est plus connu sous le terme anglais *Acoustic Streaming*. La pertinence de ce brassage pour la purification a été mise en évidence par la séparation d'espèces dans un mélange binaire [1].

Les mesures au sein d'un bain de Silicium étant difficiles, le brassage par ultrasons et d'abord étudié en eau [2, 3], afin de comprendre les aspects hydrodynamiques de ce type d'écoulement. Des travaux récents ont mis en évidence les paramètres importants pour la similitude entre un four industriel du Silicium et les expériences en eau [4].

Pour comprendre l'influence de l'*Acoustic streaming* sur le phénomène de ségrégation lors de la solidification du Si-PV, il est important d'estimer le transfert de masse induit par l'écoulement à l'interface solide/liquide. Dans ce travail nous nous intéressons donc à mettre en place un démonstrateur utilisant une solution électrolytique transparente soumise à une différence de potentiel. Des mesures électrochimiques seront réalisées pour mettre en évidence le transfert de masse à la paroi en présence d'ultrasons.

2. Dispositif expérimental

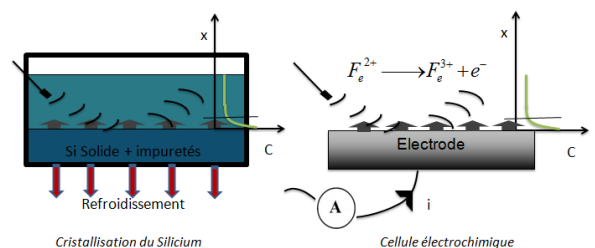


Figure 1: Similitude entre le phénomène de ségrégation des impuretés lors de la solidification du Si-PV (à gauche) et le transfert d'ions dans une cellule électrochimique (à droite).

Nous nous intéressons à caractériser le phénomène de transfert de masse par des méthodes électrochimiques, en assimilant le transfert de masse par diffusion à travers la couche limite des impuretés contenues dans le Si-PV au transfert de masse par diffusion des électrons dans une cellule électrochimique (figure 1).

Le dispositif ASTRID (Acoustic STReaming Investigation Device) [2] consiste en une cuve parallélépipédique composée de deux chambres séparées par une paroi absorbante (figure 2). Une seconde paroi absorbante placée au fond de la cuve est faite d'un matériau qui ne réfléchit pas les ondes sonores. La puissance acoustique se dissipe au niveau de cette paroi sans générer un écoulement d'ordre significatif en comparaison du *Streaming* généré le long du faisceau acoustique. Une étude expérimentale et numérique précédente nous a apporté une bonne connaissance de l'écoulement dans cette configuration [3]. La première chambre est remplie d'eau déminéralisée et dans laquelle est introduite une source acoustique, à savoir un transducteur piézo-électrique de 29 mm de diamètre nominal, fonctionnant à la fréquence de 2MHz et dont on peut faire varier la puissance de 0 à 8W. La deuxième chambre de l'aquarium est remplie de solution électrolytique (Ferri-ferrocyanure de potassium).

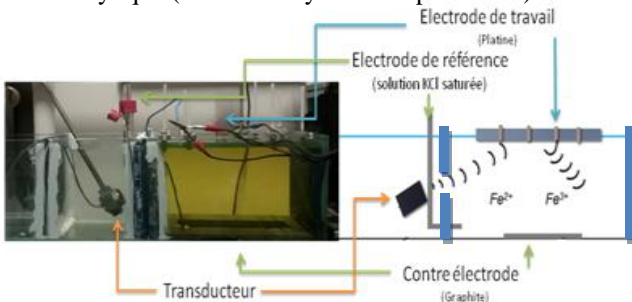


Figure 2: Vue de côté du dispositif expérimental, l'extrémité droite correspond à la plaque absorbante en extrémité de cuve.

Les électrodes de travail sont placées sur la paroi supérieure modélisant le front de solidification et sur laquelle le faisceau acoustique va être dirigé. Des mesures électrochimiques locales sont réalisées au niveau de 7 électrodes de travail en platine positionnées de manière à balayer toute la surface. La contre-électrode en graphite est placée au fond de la cuve et l'électrode de référence en calomel saturé est placée sur une paroi latérale.

Les protocoles électrochimiques consistent à imposer une différence de potentiel entre une électrode de travail et la contre-électrode. Différents phénomènes physiques (diffusion, migration) vont induire des échanges d'électrons et le déplacement des espèces chimiques Fe^{2+}/Fe^{3+} . La mesure du courant dans différents protocoles expérimentaux électrochimiques (Potentiocinétique, SIE, ...) nous permettra de caractériser les phénomènes physiques qui se développent dans la cellule électrochimique.

3. Résultats et discussion

La potentiocinétique consiste à appliquer une augmentation linéaire du potentiel avec le temps à l'électrode de travail. Pour chaque potentiel (E) le courant (i) à l'électrode est mesuré. Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur la cinétique des réactions transitoires. La figure 3 représente un résultat typique des courbes de polarisation $i(E)$ pour une électrode.

Pour une différence de potentiel négative, on se situe dans le domaine cathodique. La chute rapide du courant mesuré dans les premières dizaines de secondes est liée aux couples de l'eau H^+/H_2 . Ensuite, on observe que l'intensité atteint un plateau. La présence du plateau correspond à une limitation diffusionnelle, c'est-à-dire que tous les ions qui arrivent à la surface de l'électrode de travail sont instantanément consommés. Le courant mesuré augmente ensuite avec l'augmentation du potentiel; ce régime correspond aux faibles différences de potentiel, pour lesquelles la réaction est limitée par la cinétique de la réaction. Le courant change de signe quand on passe d'une réaction cathodique à une réaction anodique. Avant d'atteindre un deuxième plateau dont la valeur ne dépend que de la puissance des ultrasons. Dans ce régime on mesure le courant limite (cf. valeurs plateaux sur la figure 3). Celui-ci est lié au coefficient de transfert de masse K par la relation [5]:

$$K = \frac{i}{nFS C_{Fe^{2+}}} = \frac{D}{\delta} \quad (1)$$

où i est le courant limite, n le nombre d'électrons, F le nombre de Faraday, S la surface des électrodes, $C_{Fe^{2+}}$ la concentration en ions Fe^{2+} , D le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur de la couche limite.

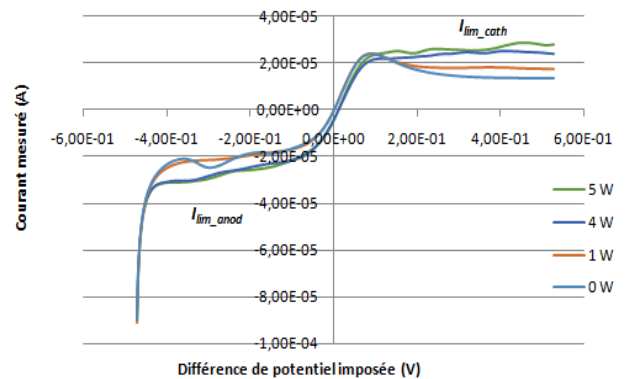


Figure 3: Intensité mesurée en fonction de la différence de potentiel appliquée, lors d'essai potentiocinétique pour différentes puissances acoustiques (vitesse de balayage = 2mV/s).

Afin de décrire l'influence des ultrasons sur le courant limite, on trace ce dernier en fonction de la puissance acoustique imposée (figure 4), la tendance de la courbe met bien en évidence l'influence de l'*Acoustic streaming*.

Dans le travail présent, la solution électrolytique a un coefficient de diffusion tabulé égal à $5,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [5].

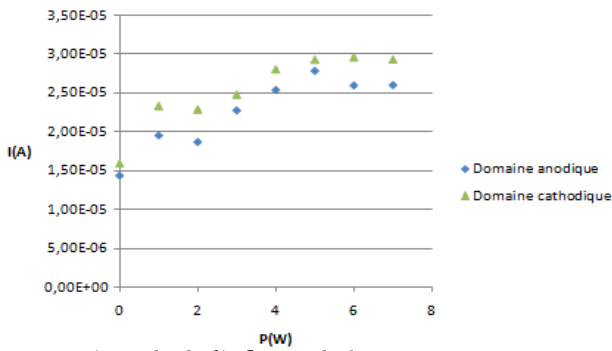


Figure 4: Etude de l'influence de la puissance acoustique sur le courant limite

En se basant sur l'équation (1), on peut décrire l'évolution de l'épaisseur de la couche limite en fonction de la puissance acoustique (figure 5). La couche limite est de l'ordre de 100 à 200 μm et elle décroît en augmentant l'intensité de l'écoulement comme prévu par la théorie.

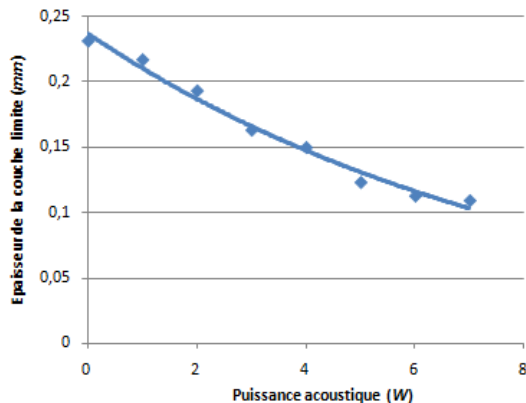


Figure 5: Evolution de l'épaisseur de la couche limite au niveau de en fonction de la puissance acoustique

Afin d'approfondir l'étude on introduit la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). En effet, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié autour d'un état d'équilibre choisi sur le plateau de diffusion. Pratiquement, on polarise l'électrode de Platine à un potentiel se trouvant sur le palier de diffusion ($E = 500\text{mV}/\text{ECS}$). Ensuite on impose une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante ($\Delta E = 10\text{mV}$) et de fréquence variable. L'impédance du système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène se déroulant à l'interface électrode peut être modélisée par un composant électrique. On représente le diagramme d'impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist (figure 6).

Dans la littérature, on trouve que le circuit de Randles [6] est a priori le mieux adapté. En effet, ce circuit traduit une combinaison de processus cinétique et diffusionnel. Les diagrammes d'impédance montrent clairement la présence d'un processus diffusionnel qui apparaît dans le domaine des basses fréquences sous la forme d'une droite de type Warburg (droite à 45°),

permettant de retrouver en particulier le coefficient de diffusion de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

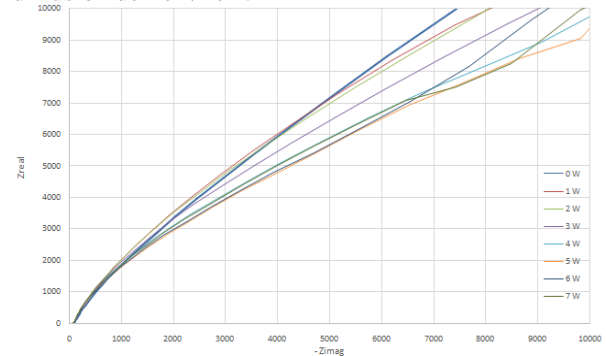


Figure 6: Représentations des résultats expérimentaux obtenus par SIE dans un plan de Nyquist.

Les courbes SIE sont en cours de traitement afin de retrouver le coefficient de diffusion et de caractériser et vérifier l'influence de l'*Acoustic Streaming* sur les différents phénomènes qui se développe au niveau de la couche limite.

4. Conclusion

L'objectif de ce projet est de qualifier le brassage par ultrasons pour améliorer la ségrégation d'impuretés lors de la solidification du silicium photovoltaïque (Si-PV). Il s'appuie avant tout sur la mise en œuvre d'un démonstrateur en eau dont une paroi représente l'interface solide/liquide dans un creuset de cristallisation du Si-PV. Il s'agit maintenant de mesurer directement le transfert de masse à la paroi, qui est la grandeur la plus pertinente en matière de ségrégation. Les perspectives dégagées par ce projet sont prometteuses. En effet, les premières mesures mettent bien en évidence l'influence significative de l'écoulement d'*Acoustic streaming* sur les transferts de masse à la paroi. Par la suite, les mesures électrochimiques seront analysées afin d'améliorer le dispositif et le protocole et d'être comparées à des modèles théoriques en cours de développement.

Références

- [1] M.C. Charrier-Mojtabi et al, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2012), pp 5992–5999.
- [2] B. Moujded, *Caractérisation expérimentale et théorique des écoulements entraînés par ultrasons*, Thèse, INSA Lyon, 2013.
- [3] B. Moujded et al, *Y-shaped jets driven by an ultrasonic beam reflecting on a wall*, *Ultrasonics* (2015), pp 33-42.
- [4] B. Moujded et al, *Scaling and dimensional analysis of acoustic streaming jets*, *Physics of Fluids*, 26 (2014), 093602.
- [5] L. Ouattara, T. Diaco, *Etude d'un mécanisme de réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte à l'aide des diagrammes de zones*, *Sciences et Médecine* (2003), pp 55-61.
- [6] C. Gabrielli, *Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances*, Tech. L'ingénieur vol. PE 2, no. 210 (1994), pp. 1–25.