

# Lois de parois pour la modélisation de la ségrégation d'impuretés lors de la solidification dirigée du silicium photovoltaïque.

M. CHATELAIN<sup>1</sup>, V. BOTTON<sup>2,3</sup>, M. ALBARIC<sup>1</sup>, D. PELLETIER<sup>1</sup>,  
D. HENRY<sup>2</sup>, S. MILLET<sup>2</sup>, J.P. GARANDET<sup>1</sup>

1. Institut National d'Énergie Solaire, CEA, LITEN, F-73375 Le Bourget du Lac, France
2. LMFA Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique, CNRS/Université de Lyon, École Centrale de Lyon/Université Lyon 1/INSA de Lyon, ECL, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully, France
3. INSA Euromed, Université Euro-Méditerranéenne de Fès, Morocco ([v.botton@insa.euromed.org](mailto:v.botton@insa.euromed.org))

## Résumé

Nous présenterons notre approche pour mettre au point des lois de parois de concentration pour la ségrégation d'impuretés en solidification dirigée lorsque l'interface solide/liquide reste plane (cela exclut donc les fronts dendritiques).

Une des difficultés majeures dans la simulation des procédés de cristallisation ou de purification du silicium photovoltaïque est due à leur nature intrinsèquement multi-physique et multi-échelle : le problème de la ségrégation d'impuretés se joue dans une couche limite dont l'épaisseur est de quelques microns alors que le problème thermique se joue à l'échelle du creuset, voire du four, c'est à dire plusieurs dizaines de centimètres. La finesse de la couche limite de concentration impose des maillages localement extrêmement fins, alors que la taille du domaine de calcul doit englober le creuset.

On s'intéresse ici à la possibilité de prendre en compte de manière semi-analytique le transport de soluté dans la couche limite de concentration. C'est donc une approche analogue à celle des lois de parois hydrodynamiques couramment utilisées dans les logiciels de mécanique des fluides numérique pour prendre en compte les couches limites turbulentes, sans toutefois avoir à recourir à un maillage localement plus fin que la sous-couche visqueuse.

On se base sur une description de la couche limite de concentration par analyse d'échelles proposée par Garandet *et al.* Cette approche est améliorée pour mieux prendre en compte le transport turbulent de soluté dans la couche limite hydrodynamique et sa sous-couche visqueuse. Le modèle développé est testé sur une configuration canonique de cavité entraînée, ce qui permet de faire une étude paramétrique : régimes laminaire à turbulent, influence de la vitesse de solidification, de la diffusivité des impuretés, *etc.* Une procédure est mise au point pour calculer la composition d'un lingot qui serait fabriqué dans cette configuration idéale. On montre que le modèle prédit de manière assez satisfaisante la composition du lingot sans nécessairement mailler finement la couche limite de concentration. Cette approche est donc prometteuse, bien qu'il y ait encore des difficultés à résoudre.

**Mots clés:** solidification dirigée, lois de parois, ségrégation, silicium photovoltaïque

## 1. Introduction

Aujourd'hui, les cellules solaires à base de silicium cristallin dominant le marché photovoltaïque. On peut distinguer deux voies de production suivant que l'on part de silicium de grade électronique, c'est-à-dire issu des rejets de l'industrie micro-électronique, ou de silicium de grade métallurgique, c'est-à-dire obtenu à partir d'une suite d'opérations de type métallurgique. On s'intéresse ici plutôt à cette seconde voie comportant des étapes de solidification dirigée dans un creuset, dont une étape de purification suivie d'une étape de cristallisation qui permet d'obtenir le lingot final. Ce lingot sera ensuite découpé en briques, puis en fines plaquettes (*wafers*) qui seront assemblées pour constituer des panneaux photovoltaïques.

Les conditions de solidification du silicium influencent fortement les propriétés optoélectroniques du matériau cristallisé qui ont un impact direct sur les performances des cellules solaires. Ces propriétés sont fortement liées à la concentration locale en impuretés. On voudrait que la répartition de ces impuretés dans le lingot soit la plus homogène possible pour que, lorsqu'on le découpe de manière à former des plaquettes photovoltaïques (des *wafers*), les variations de propriétés d'une plaquette à l'autre soient les plus faibles possibles. On voudrait aussi que la concentration moyenne en impuretés soit faible, mais suffisante pour certaines espèces chimiques (les dopants). Pour réduire les coûts de production, la dimension des creusets a, depuis quelques années, subi une augmentation soutenue, de sorte qu'on s'intéresse aujourd'hui à la production de lingots d'environ 90 cm x 90 cm x 30 cm. Dans ce contexte, la convection naturelle ne paraît plus suffisante pour brasser de manière efficace et l'on s'intéresse à des moyens de brassage mécanique, électromagnétique ou acoustique. L'écoulement dans le liquide est clairement turbulent.

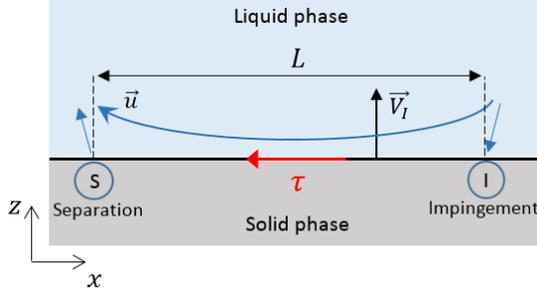
## 2. L'épaisseur de couche limite, paramètre clef du problème de ségrégation.

Le phénomène clef concernant la répartition de ces impuretés est leur ségrégation au niveau de l'interface solide/liquide, aussi appelée *front de solidification*. En effet, la solubilité des impuretés à la température de solidification est en général moindre dans le solide que dans le liquide – cela se traduit par un écart entre *solidus* et *liquidus* dans le diagramme de phase. Le solide qui se

forme est donc plus pur que le liquide à partir duquel il s'est formé. On prend en compte ce rejet d'impuretés à l'aide du coefficient (thermodynamique) de partage, considéré ici comme constant et défini par :

$$k_0 = C_S^I / C_L^I, \quad (1)$$

où  $C_L^I$  et  $C_S^I$  sont respectivement la concentration à l'interface côté liquide et côté solide.



**Figure 1 : Configuration locale étudiée. La solidification s'effectue du bas vers le haut à une vitesse  $V_I$ . La convection présente ici une recirculation de taille caractéristique  $L$  avec un point d'impact (I), un point de décollement (S).**

Les impuretés rejetées par le solide en formation s'accumulent donc devant le front et forment une couche limite de concentration, aussi appelée couche limite solutale. Dans le liquide, au voisinage de cette couche limite, et dans l'hypothèse d'un régime permanent et d'un transport quasi-1D (hypothèse de couche limite), l'équation de transport pour la concentration en impureté,  $C$ , peut être écrite dans le repère lié au front de solidification :

$$(V_I - w(z)) \partial C / \partial z = - \partial((D + D_t) \partial C / \partial z) / \partial z. \quad (2)$$

Ici, la direction  $z$  du repère est orthogonale au front supposé plan et pointe vers le liquide (Fig. 1),  $V_I$  est la vitesse d'avancée de l'interface du fait de la solidification,  $w(z)$  est la composante de vitesse normale à l'interface ; les coefficients  $D$  et  $D_t$  sont respectivement la diffusivité de l'espèce chimique considérée dans le silicium et une diffusivité tourbillonnaire introduite ici pour prendre en compte les effets de la turbulence. Notons que pour que cette forme de l'équation de la concentration soit correcte, il faut que la vitesse  $w(z)$  soit la vitesse moyenne (au sens de la turbulence).

Par ailleurs, si on néglige la diffusion dans le solide, les impuretés rejetées par la solidification du front sont d'abord évacuées par diffusion moléculaire dans le liquide :

$$V_I C_L^I (1 - k_0) = -D \partial C / \partial z|_I. \quad (3)$$

On trouve dans la littérature deux solutions analytiques à cette équation de transport. La première est obtenue dans le cas asymptotique d'un régime purement diffusif (c'est-à-dire sans convection) où  $w(z) = 0$  et  $D_t = 0$  et en milieu infini [1] et présente une couche limite d'épaisseur  $\delta_{diff}$  :

$$\delta_{diff} = D / V_I. \quad (4)$$

La seconde est obtenue dans le cas asymptotique d'une convection tellement forte que l'évacuation et le mélange des impuretés dans le liquide sont instantanés. L'épaisseur de couche limite est alors nulle et le profil de concentration est à chaque instant uniforme dans le liquide, qui s'enrichit progressivement en impureté. Le profil de concentration dans le lingot solidifié suit alors une loi de Scheill-Gulliver [2].

Le cas général se situe bien évidemment entre ces deux cas asymptotiques ; on dit qu'on est en régime convecto-diffusif. On définit alors l'épaisseur de la couche-limite solutale, à travers laquelle le transport se fait par diffusion, de la manière suivante [3] :

$$\delta = (C_L^I - C_L^\infty) / (-\partial C / \partial z)|_I, \quad (5)$$

où  $C_L^\infty$  est la concentration loin de l'interface solide/liquide et l'indice I indique que la grandeur est calculée à l'interface.

En normalisant cette épaisseur par l'épaisseur de couche limite en régime diffusif (relation (4)), on définit le paramètre convecto-diffusif :

$$\Delta = (\delta V_I) / D. \quad (6)$$

La connaissance de cette épaisseur, sous sa forme dimensionnelle (5) ou sans dimension (6) en fonction des paramètres du problème est alors la clef permettant de prédire la ségrégation des espèces chimiques pour des conditions de solidification données.

### 3. Analyse en ordres de grandeur de l'équation de transport.

Il s'agit de faire une analyse en ordre de grandeur de l'équation de transport (2) pour en tirer une expression de l'épaisseur de couche limite solutale en fonction du champ de vitesse dans le liquide. La technique d'analyse employée est typiquement celle proposée par exemple par Bejan dans un contexte très général [4]. Pour cela on s'appuie sur l'approche proposée par J.P. Garandet et ses collaborateurs initialement dans des régimes laminaires (convection naturelle dans des cavités de petite dimension, années 90) [5], plus récemment pour des régimes turbulents (convection forcée dans des cavités de dimension décimétrique) [6–9]. On s'intéresse ici à un écoulement dans un creuset, c'est-à-dire un écoulement interne dans un domaine fini ; on peut donc s'attendre à la présence de recirculations. Comme illustré sur la figure 1 dans un cas bidimensionnel, considérons donc la ségrégation influencée par la convection entre un point d'arrêt où naît la couche limite et un point de décollement où elle se sépare de la paroi. Notons  $L$  la distance entre ces deux points caractéristiques où la contrainte de cisaillement sur le front solide liquide,  $\tau$ , s'annule. La longueur ainsi définie est la taille caractéristique de la recirculation considérée. Comme illustré sur la figure 2, il a en particulier été montré que  $\Delta$  pouvait être relié à un paramètre sans dimension  $B$  défini par :

$$B = \frac{\tau D^2}{V_I^3 \mu L}, \quad (7)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide (ici  $7.5 \cdot 10^{-4}$  Pa.s pour le silicium).

La courbe noire correspond à l'expression obtenue sans tenir compte de la diffusivité tourbillonnaire  $D_t$  dans l'équation de transport (2) [7] et présentant deux régimes asymptotiques :

- pour  $B \ll 1$ , c'est-à-dire pour une convection faible, on est dans les régimes quasi-diffusifs et  $\Delta \approx 1$ ,
- pour  $B \gg 1$ , on est au contraire dans des régimes fortement convectifs, où  $\Delta \approx B^{-\frac{1}{3}}$ .

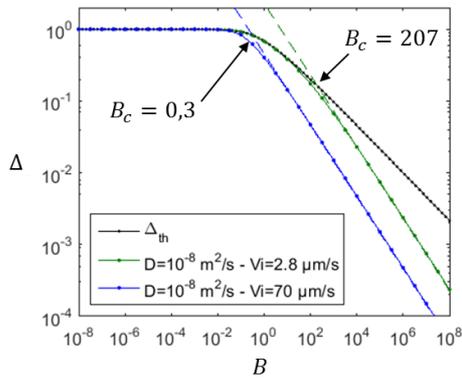


Figure 2 : Notre modèle prédit le paramètre convecto-diffusif  $\Delta$  en fonction du paramètre  $B$  qui traduit l'intensité de la convection.

Mais dans les régimes très fortement convectifs, la couche limite turbulente devient tellement fine que la sous-couche visqueuse devient aussi fine que la couche limite solutale. Le transport à travers cette couche devient alors sensible aux fluctuations turbulentes qui facilitent l'évacuation du soluté. Il est alors utile de s'appuyer sur une expression du profil de vitesse moyenne longitudinale près de la paroi, telle que le profil de Rannie [4] ainsi que sur un modèle de transport par les fluctuations turbulentes, tel qu'un modèle de longueur de mélange. Cela permet d'obtenir une expression de la valeur  $B_c$  du paramètre  $B$  au-delà de laquelle le transport par les fluctuations turbulentes devient significatif, ainsi qu'une expression approchée du paramètre convecto-diffusif dans ce nouveau régime [10] :

$$\text{- pour } B \gg B_c, \Delta \approx (\psi B)^{-\frac{1}{2}},$$

où  $B_c = \frac{1}{\psi} \left(1 + \frac{1}{\psi}\right)^2$  avec  $\psi = (\kappa/c) \sqrt{Sc_t / Sc_t} Re_{v_l}$ .  $\kappa$  et  $c$  sont deux constantes du modèle de turbulence. Ici,  $Sc_t$  et  $Sc_t$  sont respectivement les nombres de Schmidt et de Schmidt turbulent et le nombre de Reynolds est basé sur la vitesse de solidification et la largeur de la recirculation  $Re_{v_l} = \frac{v_l L}{\nu}$ .

Ce régime fortement convectif est représenté par les deux courbes de couleur pour des valeurs différentes de vitesse de solidification du silicium.

#### 4. Exemple typique de résultat obtenu.

Le modèle ainsi développé a permis de calculer la répartition d'impuretés dans un lingot bidimensionnel obtenu dans une configuration de référence. Il s'agit d'un lingot solidifié progressivement par le bas alors qu'une vitesse de convection est imposée en haut du domaine liquide (configuration *lid driven cavity*). Les cartes de concentration obtenues sont alors comparées à des simulations fines avec résolution numérique de la couche solutale. La figure 3 illustre un résultat typique obtenu en régime turbulent, avec à gauche le champ de concentration de référence (simulation fine) et à droite le champ de concentration obtenu par le modèle développé ici. On distingue clairement la trace laissée par un point de décollement qui s'est progressivement décalé vers la gauche alors que le lingot se solidifiait. La couche limite de concentration étant localement plus épaisse, la

présence de ce point de décollement se traduit par des concentrations plus élevées en impuretés.

Local results for  $Re_L = 10^5$

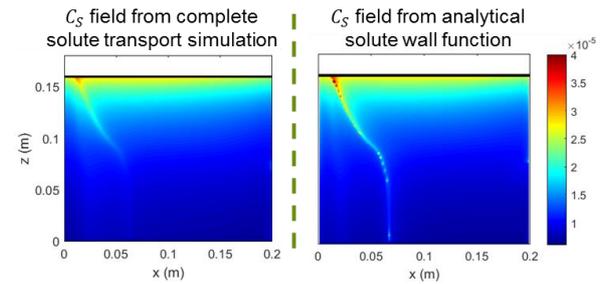


Figure 3 : Champ de concentration dans un lingot 2D solidifié progressivement par le bas. Isovaleurs de concentration obtenues à l'aide de notre modèle (à droite), et par une simulation complète (à gauche).

#### Références

- [1] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*, Acta Metallurgica 1 (1953) 428–437.
- [2] F. Kurz, W. D.J., *Fundamentals of solidification*, 3rd ed., Trans Tech Publ, 1992.
- [3] L.O. Wilson, *On interpreting a quantity in the Burton, Prim and Slichter equation as a diffusion boundary layer thickness*, J. Cryst. Growth 44 (1978) 247–250.
- [4] A. Bejan, *Convection Heat Transfer*, John Wiley & Sons, 2013.
- [5] J.P. Garandet, A. Rouzaud, T. Duffar, D. Camel, *Comparison between order of magnitude and numerical estimates of the solute boundary layer in an idealized horizontal Bridgman configuration*, J. Cryst. Growth 113 (1991) 587–592.
- [6] J.P. Garandet, N. Kaupp, D. Pelletier, Y. Delannoy, *Solute segregation in a lid driven cavity: Effect of the flow on the boundary layer thickness and solute segregation*, J. Cryst. Growth 340 (2012) 149–155.
- [7] J.P. Garandet, N. Kaupp, D. Pelletier, *The effect of lid driven convective transport on lateral solute segregation in the vicinity of a crucible wall*, J. Cryst. Growth 361 (2012) 195–200.
- [8] S. Kaddeche, J.P. Garandet, D. Henry, H. Ben Hadid, A. Mojtabi, *On the effect of natural convection on solute segregation in the horizontal Bridgman configuration: Convergence of a theoretical model with numerical and experimental data*, J. Cryst. Growth 409 (2015) 89–94.
- [9] M. Chatelain, M. Albaric, D. Pelletier, V. Botton, *Solute segregation in directional solidification: Scaling analysis of the solute boundary layer coupled with transient hydrodynamic simulations*, J. Cryst. Growth 430 (2015) 138–147.
- [10] M. Chatelain, S. Rhouzlane, V. Botton, M. Albaric, D. Henry, S. Millet, D. Pelletier and J.P. Garandet, *Towards wall functions for the prediction of solute segregation in plane front directional solidification*, submitted to Phys. Fluids (2016).