

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار عنابه

Faculté des sciences de l'Ingéniorat

Année 2017-2018

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT (LMD)**

Elaboration et Purification du Silicium par Métallothermie

Option

Métallurgie et Génie des Matériaux

Par

HAOULI Saida

DIRECTEUR DE THESE :

BOUDEBANE Said

Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

ZAHZOUH Moussa

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS :

MECHACHTI Said

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

GUERFI Kamel

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

BERREDJEM Yamina

Professeur

Université Mohammed Chérif

Messaadia Souk- Ahras

RESUME

La réduction magnésiothermique de la silice est l'une des méthodes les plus prometteuses pour produire le silicium en raison de sa simplicité, de ses faibles températures et de son faible coût. Cependant, la formation inévitable du siliciure de magnésium (Mg_2Si) dans le produit de réaction dégrade la pureté du silicium et provoque une réaction explosive pendant la phase de lixiviation. Ce phénomène limite l'utilisation de cette méthode. Dans cet effort, une nouvelle approche a été développée dans cette recherche pour empêcher la formation de Mg_2Si en utilisant de l'alumine comme consommateur de Mg gazeux.

En utilisant cette approche, le silicium de haute pureté a été produit en utilisant une silice de départ très pure et en contrôlant le rapport magnésium et silice. Par conséquent, la silice cristalline a d'abord été purifiée par une lixiviation acide efficace. Les résultats de la spectrométrie de masse par décharge lumineuse (GDMS) ont indiqué que sa pureté était de 99,87%. Elle a ensuite été réduite avec une variation du rapport Mg / SiO_2 . Le type et la quantité des produits de réaction ont été étudiés en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et le raffinement Rietveld,

La puissance électrique et le rapport molaire optimal ont été déterminés sur la base de la quantité minimale de siliciure de magnésium correspondant respectivement à 3,75 kW et 2,25: 1. Après l'étape de purification, Le produit de silicium a été examiné par spectrométrie de masse par décharge lumineuse qui a indiqué que sa pureté était de 99,96 % avec 0,10 ppm de bore et 0,15 ppm de phosphore, ce qui en fait un matériau attractif pour la génération de cellules solaires.

Mots clés : Silice, Silicium, Magnésiothermie, Siliciure de magnésium, Purification, Photovoltaïque.

ABSTRACT

Magnesiothermic reduction of silica is a powerful method for producing silicon owing to its simplicity, low reduction temperature and low production cost. However, the inevitable formation of magnesium silicide (Mg_2Si) limits the use of this method. A new approach was developed in this research to prevent the formation of Mg_2Si by using alumina as a consumer of gaseous magnesium. Utilizing this approach, highly pure silicon was produced by firstly purifying the silica reagent by acid-leaching. It was then subjected to magnesiothermic reduction regimes in order to optimize the power input and molar Mg/SiO_2 ratio to minimize Mg_2Si production. Silicon products were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) and quantitative Rietveld refinement. Optimum electrical power and molar ratio were found to be 3.75 kW and 2.25:1, respectively. The silicon product was examined by glow discharge mass spectrometry which indicated that its purity was 99.96%, with 0.10 ppm of B and 0.15 ppm of P, making it an attractive material for solar cell generation.

Keywords : Silica, Silicon, Magnesiothermic, Magnesium silicide, Purification, Photovoltaic.

المخلص

إنتاج السيليكون بواسطة الإرجاع المغنسيوحراريللسيليكا هو واحد من أقوى الطرق لإنتاج السيليكون بفضل بساطته، انخفاض درجات حرارة التفاعلات وانخفاض تكلفة الإنتاج. ومع ذلك، فإن التشكيل الحتمي لسيليسيد المغنيسيوم في ناتج التفاعل يحد من استخدام هذه الطريقة لتسببه برد فعل انفجاري أثناء عملية تنقية السيليكون وعزل الشوائب عنه. في هذه الدراسة تم تطوير منهج جديد لمنع تشكيل سيليسيد المغنيسيوم وذلك باستعمال الألو مينا كمستهلك للمغنسيوم الغازي الفائض عن التفاعل الإرجاعي للسليكا.

باستخدام هذه المنهجية، تم إنتاج السيليكون عالي النقاء باستخدام سيليكاً نقيه جداً والتحكم في نسبة المفاعلان المغنيسيوم والسليكا. لذلك في البداية تمت تنقية السليكا بعملية ترشيح حامضية فعّالة. أشارت نتائج مطياف الكتلة عن طريق تفريغ التوهج أن نقائها بنسبة 99.87 بالمئة. وبعد ذلك تم إرجاعها مع تغير في نسبة المفاعلان المغنيسيوم والسليكا. طبيعة وكمية ، تم تحديد الإستطاعة الكهربائية والتحليل الكمي "ريتفيد" ناتج التفاعل تمت دراستها باستعمال إنكسار الأشعة السينية والنسبة المولية المثلى على أساس الحد الأدنى من سيليسيد المغنيسيوم المقابل على الترتيب لـ 3.75 كيلو واط و 1:2.25. بعد مرحلة التنقية تم فحص منتج السيليكون من قبل مطياف الكتلة عن طريق تفريغ التوهج الذي أشار إلى أن نقائها بنسبة 99.96 بالمئة مع 0.10 جزء في المليون من البورون و 0.15 جزء في المليون من الفوسفور، مما يجعله مادة جذابة لتوليد الخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية : السليكا، السيليكون، المغنسيوحراري، سيليسيد المغنيسيوم، تنقية، الخلايا الشمسية

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à très chers parents

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, le Professeur BOUDEBANE Said, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, son soutien, sa disponibilité, son suivi. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Mes remerciements les plus chaleureux vont pareillement à Monsieur Malek BENMANSOUR Chef de Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire, Département des Technologies Solaires, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives France pour la caractérisation par spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS), pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour la discussion motivante des résultats obtenues.

Un grand merci à Mme LEMBOUBE Samia pour ses conseils avisés et son soutien et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette étude.

Bien sûr, atteindre ces objectifs n'aurait pas été possible sans l'aide de ma collègue Samiha mezrag qui m'a toujours aidé et supporté, Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. Je remercie également Monsieur Piotr GEBARA de l'institut de physique, université de Technologie, Czestochowa, Poland pour sa collaboration et son aide. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Je remercie vivement Monsieur Zahzouh moussa Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Mes sincères remerciements aux membres du jury ; Madame le Professeur BERREDJEM Yamina, Monsieur le Professeur MECHACHTI Said, et Monsieur le Professeur GUERFI Kamel, de m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.

Je souhaite remercier spécialement Monsieur le Professeur GUERFI Kamel, Directeur du Laboratoire du Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Naturels et Industriels et Monsieur le Professeur BACCOUCHE Mostefa, Directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique et Propriétés des Matériaux pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leurs laboratoires

Je souhaite notamment remercier Mme Nichola COLEMAN, Professeur au Département de chimie pharmaceutique et sciences de l'environnement, université de Greenwich London, United Kingdom pour son aide.

Le cadre de travail était idéal avec les techniciennes des laboratoires, Sihem et Fatma zohra. Je désire en outre remercier pour leur bonne humeur, leur sympathie et leur amitié, J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux.

Il m'est impossible d'oublier Ian SLIPPER, Professeur au Département de chimie pharmaceutique et sciences de l'environnement, université de Greenwich London, pour son aide précieuse pour ma recherche. Elle a toujours fait tout son possible jusqu'à la dernière instant de sa vie. avant nous quittait en mai 2017, il était un triste événement qui profondément touchait tout les membres de ce travail

Grand merci à mes parents, que dieu les garde pour leur soutien, leur affection et leur patience tout au long de la thèse. A mes frère, ma sœur et à tous les membres de ma famille pour leurs encouragements.

Mes derniers remerciements vont à ma adorable fille Aicha et à mon marrie qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : LE SILICIUM DANS L'INDUSTRIE PHOTOVOLTAÏQUE	5
I-1 Les matériaux photovoltaïques	6
I-2 L'industrie photovoltaïque.....	8
I-3 Demande en silicium de qualité photovoltaïque.....	10
I-4 Le silicium	11
I-4.1 Les propriétés du silicium.....	11
I-4.2 Les spécifications du silicium	12
I-4.3 Les impuretés dans le silicium	12
I-5 Elaboration du silicium métallurgique.....	13
I-5.1 Réduction carbothermique.....	13
I-5.2 Réduction métallothermique.....	15
I-5.2.1 Réduction aluminothermique	15
I-5.2.2 Réduction calciothermique	16
I-5.2.3 Réduction magnésiothermique.....	16
I-6. Composition chimique du silicium métallurgique	17
I-7 La purification de silicium.....	19
I-7.1 Procédé par voie gazeuse - SIEMENS.....	19
I-7.2 Méthodes métallurgiques de purification de silicium	21

I-7.2.1	Solidification directionnelle.....	21
I-7.2.2	Processus plasma.....	23
I-7.2.3	Purification par laitier.....	25
I-7.2.4	Traitements avec des acides.....	26
I-7.2.5	Solidification à partir d'un alliage Si-Al.....	28
I-7.2.6	Utilisation de matières premières très pures.....	29
I-7.2.7	Le projet PHOTOSIL	29
I-7.2.8	Le procédé Elkem	30
I-7.2.9	Le procédé Kawasaki Steel	31
I-7.2.10	Traitement par plasma	31
I-7.2.11	Vapeur d'eau dans un four solaire	32
I-7.2.12	Traitement à basse pression.....	32
I-8	Cristallisation des lingots de silicium.....	33
I-8.1	Lingots monocristallins	33
I-8.1.1	La méthode de tirage Czochralski (Cz).....	33
I-8.1.2	La méthode de tirage Float Zone (FZ)	33
I-8.2	Lingots multicristallins.....	35
I-9	La combustion (SHS).....	36
CHAPITRE II : ETUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCEDE DE		
MAGNESIOTHERMIE		38
II-1	Objectif de l'étude thermodynamique.....	42

II-2	Rappel sur la théorie de la thermodynamique.....	42
II-2.1	L'enthalpie	42
II-2.2	L'entropie et la spontanéité des réactions.....	43
II-2.3	Energie de Gibbs.....	46
II-2.4	L'influence de la température sur la fonction de Gibbs.....	47
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE		49
III-1	Purification de la silice.....	50
III-2	Synthèse du silicium.....	50
III-3	Variables expérimentales de la réduction	52
III-4	Lixiviation et purification des produits de réduction par voie chimique	53
III-5	Purification du produit final par voie métallurgique	55
III-5.1	Le zinc	56
III-5.1	Le cobalt	59
III-6	Caractérisation des matériaux	61
III-5.1	L'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	61
III-5.2	Surface spécifique	61
III-5.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	64
III-5.3.1	Identification des phases à partir du profil DRX	65
III-5.3.2	Quantification des rayons X (QDRX).....	66
III-5.3.2.1	TOPAS – Logiciel d'analyse des modèles.....	66
III-5.3.2.2	Méthode de Rietveld	67

III-5.4	Analyse de la composition chimique.....	70
III-5.5	Microscopie électronique à balayage(MEB)	71
CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION		74
IV-1	Calcul thermodynamique des énergies de Gibbs des réactions	75
IV-2	Caractéristiques de la silice préparée	77
IV-3	Processus de la combustion	81
IV-4	Effet de la puissance du générateur sur la formation de Mg ₂ Si	82
IV-5	Effet du rapport Mg/SiO ₂ sur la formation de Mg ₂ Si	85
IV-6	Résultats complètes de raffinement Rietveld (logiciel TOPAS)	90
IV-6.1	Puissance variable et rapport Mg/SiO ₂ 2 :1	90
IV-6.2	Rapport Mg/SiO ₂ variable et puissance constante à 75%	99
IV-6.3	Instrument	107
IV-6.4	Données des rayons X	107
IV-7	Calcul théorique de la température maximale de la réaction	111
IV-8	Composition chimique du silicium	112
IV-9	Echantillons solidifiés après traitement avec des solvants	116
CONCLUSION.....		118
ANNEXE		121
A-1	La spectrométrie de masse à décharge luminecente (GDMS)	122
A-2.	Diffraction des rayons X.....	125
A-2.1	Identification des phases.....	127

A-2.2 Quantification des phases	130
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Quelques propriétés du silicium	11
Tableau I-2 : Teneur en impuretés des matières premières [43].	18
Tableau I-3: Les impuretés de silicium de qualité métallurgique et de qualité solaire [44]	18
Tableau I-4 : Consommation pour la production d'un kilo de silicium EG [47].	21
Tableau I-5 Coefficient de ségrégation de certaines impuretés dans le silicium métallurgique au point de fusion du silicium [50, 51].	23
Tableau II-1 ΔG et les réactions spontanées	46
Tableau II-2 Sens des réactions	48
Tableau III-1 Solubilité maximale de quelques éléments dans le silicium solide [89]	56
Tableau IV-1: Données thermodynamiques standards [102, 103].	75
Tableau IV-2: l'énergie libre standard calculée.....	75
Tableau IV-2 : Composition chimique de la silice purifiée.	78
Tableau IV-3 Quantification DRX par la méthode de Rietveld des échantillons obtenus selon différentes puissances du générateur HF	85
Tableau IV-4 : Quantification par DRX en utilisant la méthode de Rietveld avec différents rapports Mg/SiO ₂	88
Tableau IV-5 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon obtenue avec puissance de 10%	92
Tableau IV-6 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon obtenu avec puissance de 50%	94

Tableau IV-7 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon réalisé sous une puissance de 75%	96
Tableau IV-8 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon réalisé sous une puissance de 100%	98
Tableau IV-9 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon élaboré avec un rapport Mg/SiO ₂ de 2:1	100
Tableau IV-10 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon élaboré avec un rapport Mg/SiO ₂ de 2.25:1	102
Tableau IV-11 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon élaboré avec un rapport Mg/SiO ₂ de 2.50:1	104
Tableau IV-12 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon élaboré avec un rapport Mg/SiO ₂ de 2.75:1	106
Tableau IV-13 : la capacité calorifique des éléments et des composés [107].	112
Tableau IV-14: Valeurs de température calculée (T_{max}) variable avec la puissance.	112
Tableau IV-15 : Niveaux d'impuretés dans la poudre de silicium comparés à ceux de MG-Si.	113

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005 [9].	6
Figure I-2. Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie [10].	7
Figure I-3. Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an [13].	9
Figure I-4. Evolution de la production et de la demande en silicium [15].	10
Figure I-5. Four de production de silicium métallurgique [19].	14
Figure I-6. Cycle de distillation du composé de silicium chloré [46].	20
Figure I-7. Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 [47].	20
Figure I-8. Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [55].	24
Figure I-9 : Illustration de la purification par torche plasma [70].	30
Figure I-10 : Technique de tirage Czochralski. [85]	34
Figure I-11 : Technique de tirage Float Zone. [85].	35
Figure I-12 : Creuset de quartz employé pour réaliser des lingots mc-Si [86].	36
Figure II-1: Diagramme d'Ellingham des divers oxydes [4].	39
Figure II-2: Diagramme de stabilité de phase "Si-O-Mg" à 650 °C réalisé par le logiciel HSC chemistry.	40
Figure II-3 : Illustration de l'influence relative des termes ΔH et ΔS sur la variation de la Fonction de Gibbs, ΔG , d'une réaction en fonction de la température [89].	48
Figure III-1 : (a) creuset et couvercle en alumine, (b) inducteur	51

Figure III-2 : Illustration schématique du montage expérimental.	52
Figure III-3 : Vue d'ensemble de l'installation expérimentale.	53
Figure III-4 : Illustration 3D du mécanisme proposé dans cette étude	55
Figure III-5 : Corrélation entre le coefficient de ségrégation et la solubilité solide des impuretés dans le MG-Si [90, 91-97]	57
Figure III-6 Diagramme de phases Si-Zn [98]	57
Figure III-7 Diagramme de phases Zn-P [98]	58
Figure III-8 : Profile température-temps d'alliage Si-Zn.	59
Figure III-9 : Diagrammes d'Ellingham de stabilité des borures (a) et phosphures (b) [98]...	60
Figure III-10 Diagramme de phases Co-Si [98].	61
Figure III-11 : Cycle thermique de l'alliage Co-Si.	62
Figure III-12 : Diffractomètre à rayons X	65
Figure III-13 : Schéma de principe de l'analyse GDMS.	71
Figure III-14:Vue d'ensemble du MEB XL30.	71
Figure III-15: Schéma du principe de fonctionnement du MEB	73
Figure IV-1 : Changements de l'énergie libre standard de Gibbs avec la température.	76
Figure IV-2 : Spectre de DRX de la silice purifiée.	77
Figure IV-3 : Micrographie MEB de la silice purifiée.	79
Figure IV-4 : Spectre DSC pour un mélange de silice et de Mg.....	80

Figure IV-5 : Effet de l'énergie électrique sur le cycle thermique du processus de réduction à différents pourcentages (H chauffage, R réaction de réduction et C refroidissement.	81
Figure IV-6 : Spectres DRX de produits de combustion synthétisés sous différentes puissances électriques	83
Figure IV-7 : Diagrammes de DRX de produits de combustion synthétisés avec différents rapports Mg / SiO ₂	85
Figure IV-8 : La relation entre SiO ₂ non réduite et la formation de MgO, Si, Mg ₂ Si et Al avec la variation du rapport Mg / SiO ₂	87
Figure IV-9 : Produit de combustion	88
Figure IV-10: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé à puissance de 10%	89
Figure IV-11 : Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé sous une puissance de 50%	91
Figure IV-12 : Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé sous une puissance de 75%	93
Figure IV-13 : Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé sous une puissance de 100%	95
Figure IV-14: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO ₂ de 2:1	97
Figure IV-15: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO ₂ de 2.25:1	99

Figure IV-16: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO ₂ de 2.50:1	101
Figure IV-17: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO ₂ de 2.75:1	103
Figure IV-18: Quelques concentrations d'impuretés dans la silice de départ et le silicium purifié	112
Figure IV-19 : Micrographies MEB du produit de combustion (a, b) et la poudre du silicium après la purification (c, d).	113
Figure IV-20 : Photographie de l'échantillon Zn-Si	114
Figure IV-21 : Photographie de l'échantillon Co-Si	114
Figure A-1 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse à source à décharge lumineuse GDMS	122
Figure A- 2 : Illustration de la loi de Bragg	126

LISTE DES ABREVIATIONS

B : Bore

CVD : Dépôt Chimique en Phase Vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition)

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : La Calorimétrie Différentielle à Balayage (Différentiel Scanning Calorimetry)

GDMS : Spectrométrie de Masse par Décharge Luminescente (en anglais : Glow Discharge
Masse Spectrometry)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Mg : Magnésium

MG-Si : Silicium de Grade Métallurgique (en anglais : Metallurgical Grade Silicon)

P : Phosphore

PV : Photovoltaïque

QDRX : Quantification de Diffraction des Rayons X

SHS : Synthèse par chaleur Auto-propagée (Selfpropagating High temperature Synthesis)

Si : Silicium

SoG-Si : Silicium de Grade Solaire (en anglais : Solar Grade Silicon)

Introduction générale

Introduction

Les combustibles fossiles non renouvelables sont aujourd'hui nos principales sources d'énergie. En raison de préoccupations environnementales et de la nature insoutenable des combustibles fossiles, des sources d'énergie alternatives sont recherchées. L'une des énergies renouvelables les plus prometteuses est le photovoltaïque (PV). Il constitue une source propre d'énergie qui peut convenir à un large éventail d'applications. Ceux-ci comprennent le chauffage et le refroidissement des locaux grâce à l'architecture solaire, l'éclairage, le chauffage de l'eau, la cuisson solaire et les processus thermiques à haute température dans le domaine de l'industrie. C'est la production de cellules solaires, basée sur l'utilisation de silicium de qualité solaire mono-, poly- ou microcristallin de haute pureté (SoG-Si) qui domine l'industrie photovoltaïque en constituant plus de 90% des cellules solaires fabriquées aujourd'hui et occupe une place prépondérante sur le marché de l'énergie photovoltaïque[1]. Durant les dernières années, la croissance exponentielle de l'industrie photovoltaïque a imposé une forte demande en silicium pur à faible coût de production. Cette exigence, qui était d'environ 5 000 tonnes en 2001, dépassera 140 000 tonnes en 2020[2].

Actuellement, le silicium brut connu sous le nom de silicium de qualité métallurgique, avec une pureté de 98-99%, est obtenu à partir de roches de quartz par réduction carbothermique en utilisant un four à arc électrique à une température élevée d'environ 1900 °C. Dans ce procédé, les agents réducteurs constitués de charbon, de lignite, de coke, de charbon de bois et de copeaux de bois sont les principales sources d'impuretés présentes dans le silicium et se reflètent dans son niveau de pureté de produit final. Ce silicium est ensuite raffiné en silicium de haute pureté par un procédé de purification coûteux et compliqué tel qu'un procédé CVD qui est utilisé pour la production de silicium de qualité électronique[3].

Selon le diagramme d'Ellingham [4], les éléments métalliques tels que Ca, Mg, Al ou Ti peuvent réduire le dioxyde de silicium à des températures relativement plus basses et créer des mélanges de produits en phase condensée. L'avantage des techniques métallothermiques est qu'elles ont une consommation d'énergie significativement plus faible et, par conséquent, le coût de production par rapport à la méthode carbothermique. Ceci est dû au fait que les

Introduction

réactions métallothermiques sont de nature exothermique, utilisant un auto-chauffage (chaleur dégagée par la synthèse combustion, sans addition supplémentaire d'énergie).

Dans ce travail, Mg a été sélectionné comme agent réducteur en raison de plusieurs avantages tels qu'une faible température de réduction, la simplicité d'élimination des composés de Mg, la disponibilité de Mg à haute pureté et son faible coût par rapport à Ca, Al et Ti. Cependant, une pression de vapeur élevée de Mg à des températures supérieures à 500 °C (408 Pa à son point de fusion de 650 °C) provoque un décalage du rapport stoechiométrique magnésium-silice. Pour surmonter cela, un excès contrôlé de Mg devrait être ajouté. Cependant, cela se traduit par une réaction secondaire indésirable qui produit du siliciure de magnésium (Mg_2Si). Ce phénomène limite l'utilisation de cette méthode à l'échelle industrielle, du fait que le siliciure de magnésium provoque une perte de silicium et des réactions violentes pendant la phase de lixiviation [5-8].

Cette étude porte essentiellement sur l'élaboration et la purification du silicium métallurgique destiné aux applications photovoltaïques par la magnésiothermie moyennant un faible coût de fabrication. Dans la littérature, il n'y a peu de travaux rapportés sur la production de silicium par la magnésiothermie, sans formation de la phase indésirable Mg_2Si . Ainsi, les principaux objectifs de cette étude sont:

- L'exploration de la possibilité de convertir la silice extraite des gisements algériens en silicium par réduction magnésiothermique, en tant que méthode écologique et respectueuse de l'environnement par la réalisation du processus sans formation de siliciure de magnésium dans le produit final.
- Produire du silicium de pureté acceptable par combustion ; sans résidus de siliciure de magnésium dans le produit final

Introduction

Une nouvelle approche a été développée, basée sur une stratégie thermodynamique, en introduisant l'alumine (Al_2O_3) dans le mélange initial de Mg / SiO_2 . Al_2O_3 jouera un rôle important dans l'empêchement efficace de la réaction du Mg gazeux avec le silicium élémentaire, sans bloquer la réduction de la silice. Une explication détaillée de cette approche

Dans l'introduction nous présentons le contexte dans lequel s'inscrit notre axe de recherche.

Le premier chapitre montre la place du silicium dans l'industrie photovoltaïque. On y retrouve les différents procédés d'élaboration du silicium. Le premier chapitre aborde aussi la composition chimique et les impuretés dans le silicium. Il se termine par la description des différentes méthodes de purification du silicium et de cristallisation des lingots de silicium.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude, à l'aide de données et d'outils thermodynamiques, des aspects énergétiques mis en jeu dans le mécanisme réactionnel de la synthèse de silicium.

Le troisième chapitre est axé sur la purification de la silice, sur la réalisation de la synthèse de silicium par la réduction magnésiothermique de la silice avec optimisation des paramètres expérimentaux (puissance électrique du générateur HF, rapport stœchiométrique Mg/ SiO_2) et purification de produit final.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation de la silice purifiée et du silicium élaboré et purifié. Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés.

Enfin, la conclusion finale en globant l'ensemble des résultats, les perspectives, sur la faisabilité et la viabilité économique de cette nouvelle filière de production de silicium.

Chapitre I Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

I-1. Les matériaux photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs à base de semi-conducteurs qui convertissent la lumière solaire en énergie électrique en utilisant « l'effet photovoltaïque ».

Actuellement les matériaux utilisés se distinguent suivant quatre branches principales :

- le silicium cristallin
- les couches minces
- les composants III-V (colonne 3 et 5 de la classification périodique)
- les concepts innovants (cellules organiques, cellules à colorant...)

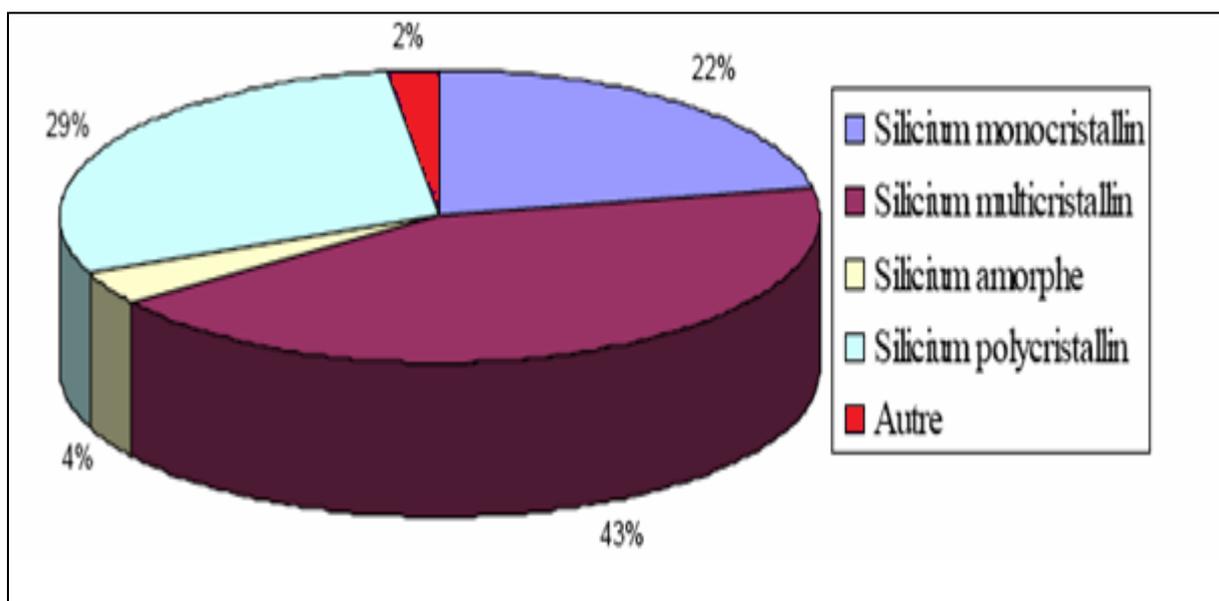


Figure I-1. Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005 [9].

Chapitre I : Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

Toutes ces filières coexistent bien qu'ayant des rendements, des coûts (exprimés généralement en €/W installé) et des durées de vie différentes (figure I-2).

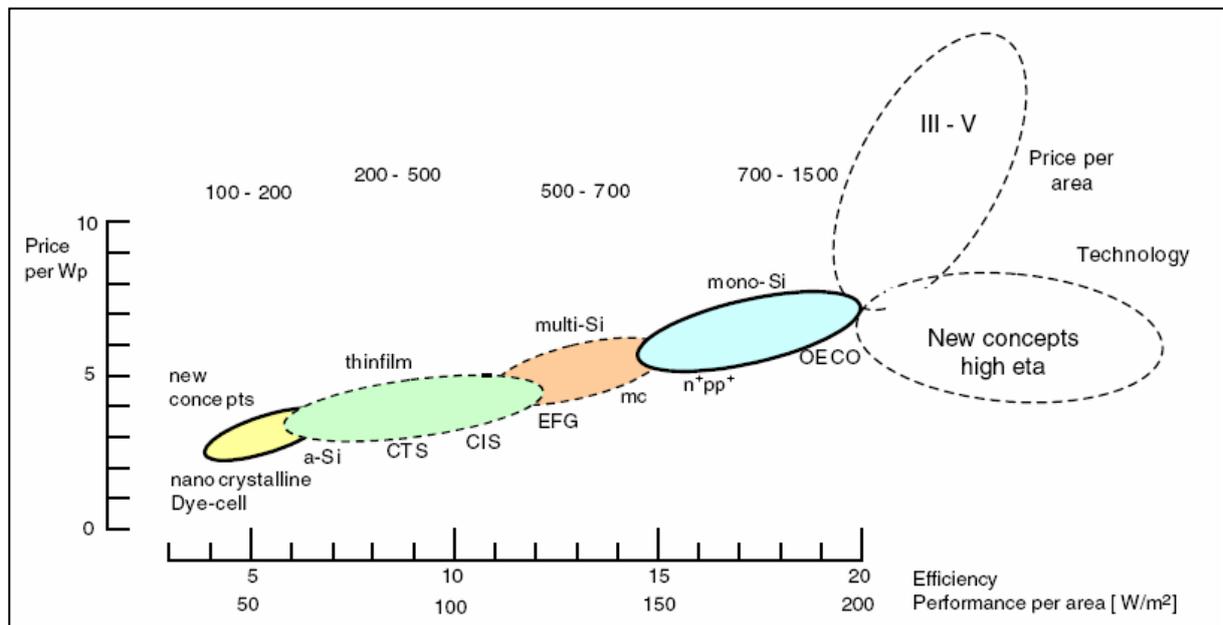


Figure I-2. Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie [10].

Les cellules organiques présentent des coûts plus faibles, mais leurs rendements sont les plus faibles et surtout leur stabilité dans le temps est à l'heure actuelle insuffisante (durée de vie de 1000 à 5000 h).

Les couches minces à base de silicium amorphe semblent une technologie prometteuse. Les couches minces présentent le net avantage d'utiliser très peu de matériau. Mais pour obtenir des rendements intéressants les matériaux utilisés sont du CIS (Cuivre Indium Sélénium), CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) CdTe (Cadmium-Tellure) ou la disponibilité des matières premières et les contraintes environnementales liées à la toxicité de certains des matériaux risquent de limiter leur expansion [11]. Certaines centrales photovoltaïques sont réalisées avec cette technologie car le coût du watt installé est un des plus faibles. Mais les rendements de conversion de ces cellules restent actuellement nettement inférieurs au silicium cristallin.

Le silicium cristallin reste le matériau principal du photovoltaïque et malgré les innovations attendues dans les technologies couches minces, on considère qu'en 2030, le silicium cristallin représentera encore 80% des cellules photovoltaïques produites. En effet l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante du spectre du soleil. Le silicium est aussi un élément abondant sur terre et sans doute le mieux connu des scientifiques suite aux recherches sur les technologies de fabrication pour l'industrie du semi-conducteur.[11]

I-2. L'industrie photovoltaïque

Après la réalisation des premières cellules photovoltaïques pour l'industrie spatiale en 1954 [12], les premiers panneaux photovoltaïques, jusqu'à la fin des années 1990, furent dédiés à l'électrification de sites isolés (off-grids). Grâce à la politique nationale de certains pays comme l'Allemagne ou le Japon, cette source d'énergie est désormais majoritairement employée pour l'équipement de sites raccordés au réseau (grid connected).

Actuellement le marché du photovoltaïque prend de l'ampleur : la production de cellules photovoltaïques s'établit à 3,8 GWc pour l'année 2007 (figure I-3). La croissance de la production est d'environ 40% par rapport à 2006, la production mondiale cumulée est de 12,4GWc.

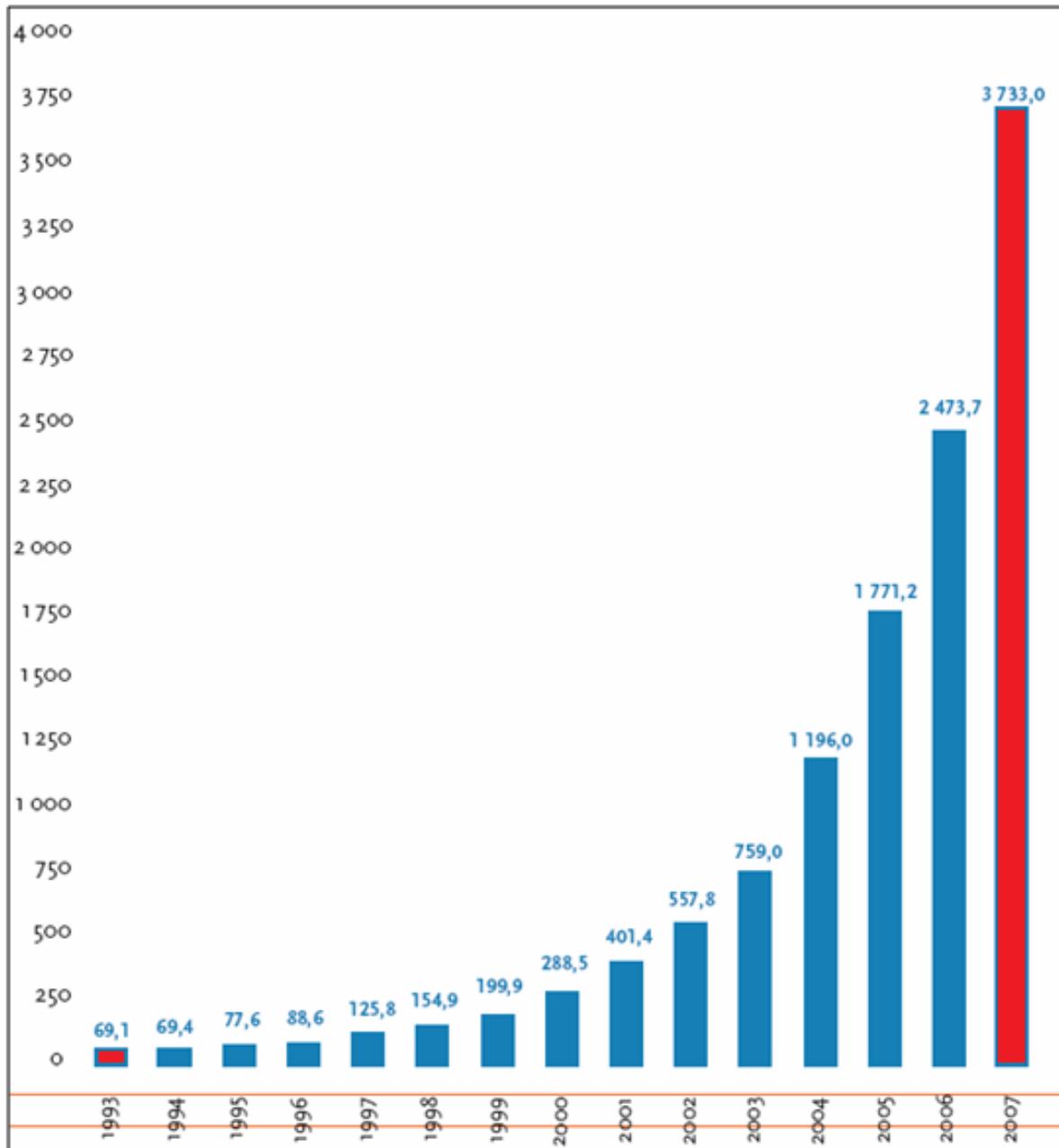


Figure I-3. Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an [13].

Le photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie prometteuse disponible pour tous et en de grande quantité. Contrairement aux énergies fossiles, le coût de l'énergie solaire diminue, et elle serait déjà compétitive [14]. D'autres experts pensent que l'énergie photovoltaïque deviendra compétitive aux alentours de 2020-2030 suivant l'ensoleillement des régions. Mais pour atteindre un tel objectif, l'industrie photovoltaïque doit pouvoir garantir une baisse des coûts pour se situer en dessous de 1€/W installé. Dans cette optique, la garantie

de l'approvisionnement en matières premières (silicium, indium, sélénium, tellure, cadmium...) est indispensable.

I-3. Demande en silicium de qualité photovoltaïque

La croissance continue et soutenue de l'industrie photovoltaïque impose une production plus importante de silicium de qualité photovoltaïque. Actuellement la demande en silicium pour l'industrie photovoltaïque est quasiment équivalente à la demande de l'industrie électronique. Il est donc impossible de fonctionner comme jusqu'au début des années 2000, où l'industrie photovoltaïque utilisait les rebuts et rejets de l'industrie électronique (« scraps »). L'industrie chimique purifiant le silicium métallurgique (Wacker, Hemlock, REC...) a visiblement sous-estimé la croissance du marché du photovoltaïque. Or vu les infrastructures nécessaires à l'affinage du silicium (site classé SEVESO et investissement supérieur au milliard de dollars), l'offre en matériau de qualité électronique ne peut pas s'adapter à la très forte demande du marché du photovoltaïque.

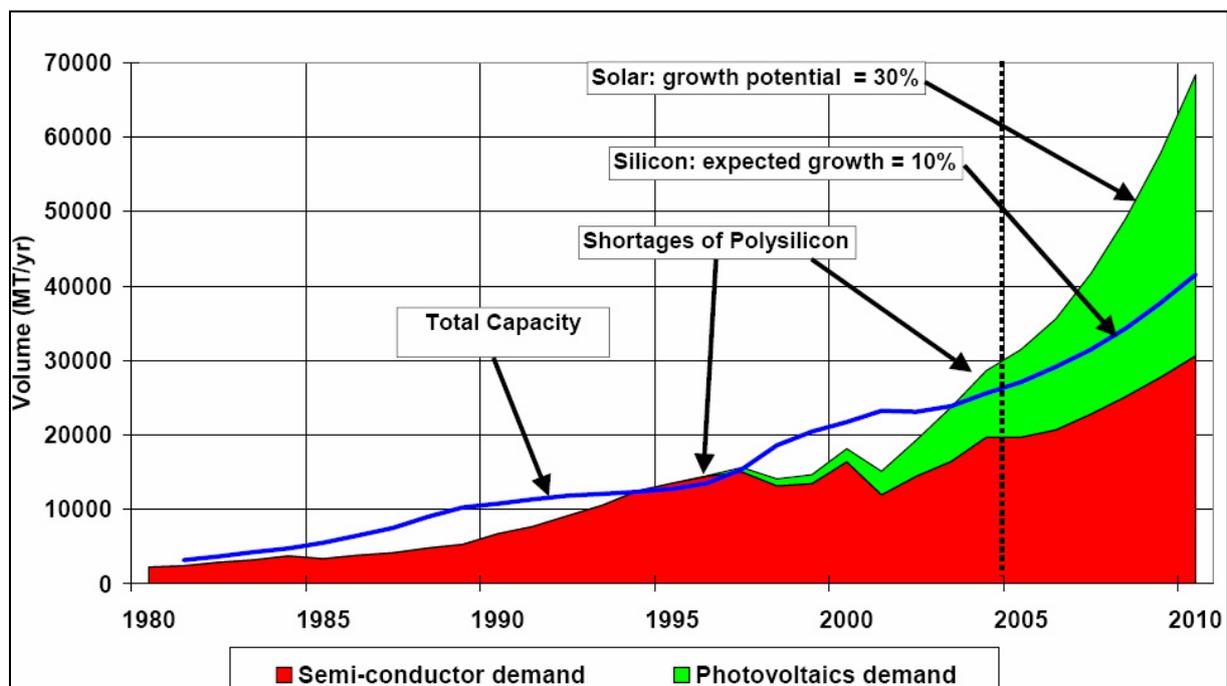


Figure I-4. Evolution de la production et de la demande en silicium [15].

Depuis environ quatre ans, la production de silicium de qualité électronique ou photovoltaïque est inférieure à la demande (figure I-4) ; il y a donc une pénurie. En 2007, la production s'établit à environ 50 000 tonnes, alors que la demande approche les 75 000 tonnes. Les producteurs de silicium de qualité solaire tente actuellement de répondre à cette demande puisque la production devrait passer de 50 000 à plus de 200 000 tonnes, beaucoup d'entreprises s'introduisent dans ce marché.

L'utilisation de silicium purifié par des voies métallurgiques présente de nombreux avantages (disponibilité, prix), le plus grand fabricant mondial de cellules Q-Cells a conclu un accord de partenariat avec Timminco et Elkem pour l'achat de ce type de silicium. En 2009, Q-Cells envisage de produire 300 MWc à partir de ce type de matériau. Il existe actuellement un marché très intéressant vers lequel la plupart des producteurs de silicium métallurgique essayent des' orienter car la valeur ajoutée du produit est nettement supérieure à celle du silicium métallurgique de base.

I-4. Le silicium

I-4.1 Les propriétés du silicium

Le silicium fait partie de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, il dispose de 4 électrons de valence. Il s'agit d'un semi-conducteur avec un gap indirect de 1.12 eV. Ses caractéristiques spécifiques ainsi que son abondance (deuxième élément de la croûte terrestre 28%), il se trouve principalement sous forme de silice et de silicates dans la nature.

Le silicium est un des matériaux aux propriétés les mieux connues (Tableau II.1).

Tableau I-1 Quelques propriétés du silicium

Masse volumique ρ (à 300 K)	Masse volumique ρ (à 1687 K)	Grain en densité Transition liquide-solide	Conductivité thermique k (300 K)	Température de fusion	Gap (300 K)
2.329 g/cm ³	2.51 g/cm ³	+ 9.1%	1.5 W.cm ⁻¹ K ⁻¹	1687 K	1.126 eV

I-4.2 Les spécifications du silicium

Différentes qualités de silicium sont classées en trois catégories en fonction de l'utilisation et du niveau de pureté. Silicium de qualité métallurgique (MG-Si), ayant une pureté de 98% à 99% et les principales applications en tonnage sont dans l'ordre les « silicones » (huiles, graisses, polymères) qui sont élaborés par voie chimique, et l'élaboration d'alliages de fonderie à base d'aluminium. Silicium de qualité solaire (SoG-Si) avec une pureté de 6N et finalement une nuance semi-conductrice de qualité électronique (SEG-Si), de pureté de 9N à 11N [16]. Comme prévu, le matériau de moindre pureté est moins cher. Par exemple, le silicium de qualité métallurgique peut coûter de 1 à 1,5 \$ par kg, tandis que le silicium polycristallin de qualité semi-conducteur peut coûter 35 à 200 fois plus cher selon les conditions du marché [17].

D'autre part, le comportement de la plupart des impuretés dans le silicium a fait l'objet de très nombreuses publications. Les efforts de recherche actuels portent davantage sur l'interaction impureté-impureté, impureté-défaut dans le silicium et la passivation de ces imperfections.

I-4.3 Les impuretés dans le silicium

Les impuretés peuvent occuper différents sites dans le réseau du silicium, des sites interstitiels (généralement pour les impuretés métalliques), des sites substitutionnels (pour les dopants B, P, Al...). Les impuretés peuvent s'associer entre elles pour former soit des complexes soit des précipités si localement leur concentration est supérieure à la limite de solubilité. Les études sur l'activité électrique des impuretés dans le silicium cristallin divise les impuretés en quatre classes :

- Les dopants (B, P, Al,...)
- Les diffuseurs rapides (Fe, Cr, Cu, ...)
- Les diffuseurs lents (Al, Ti, Au, ...)
- Les éléments légers (O, C, N, ...)

I-5 Elaboration du silicium métallurgique

Le silicium métallurgique (MG-Si) résulte de la transformation de la silice dont on a extrait l'oxygène. Il est généralement obtenu par la réduction carbothermique

I-5.1 Réduction carbothermique

La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en oeuvre dans les fours électriques de l'industrie sidérurgique depuis le début du 20^{ème} siècle.

La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite. La production d'une tonne de silicium métallurgique consomme [18] :

- 2500 kg de quartz
- 800 kg de charbon de bois
- 200 kg de coke de pétrole
- 1200 kg de bois
- 90 kg d'électrodes en graphite
- 11 000 kWh

Les réactions chimiques mises en jeu dans un four à arc sont multiples et complexes. On distingue différentes zones de températures dans le four à arc ; dans chacune de ces zones se produit une réaction chimique différente (figure I-5):

La formation de silicium passe par la formation d'un composé intermédiaire gazeux : SiO. Il est donc nécessaire d'avoir une charge poreuse pour que les gaz puissent circuler et réagir. Après avoir coulé le silicium dans une poche, un affinage à l'air est réalisé pour éliminer des impuretés courantes telles que l'aluminium et le calcium [20]. Ces impuretés forment un laitier contenant de l'alumine, de la chaux et de la silice. Ce laitier surnage et est donc facile à éliminer.

I-5.2 Réduction métallothermique

Comme il est montré dans le diagramme d'Ellingham, Les éléments métalliques tels que Mg, Ca, Al et Ti peuvent réduire SiO₂. L'avantage des techniques métallothermiques est qu'elles sont significativement plus faibles en consommation d'énergie et donc le coût de production par rapport à la méthode carbothermique, grâce à la nature exothermique des réactions métallothermiques, en utilisant l'auto-chauffage (chaleur libérée de la synthèse de la combustion sans autre addition d'énergie).

I-5.2.1 Réduction aluminothermique

Puisque l'aluminium est un métal plus actif que le silicium, il peut réduire le dioxyde de silicium pour produire du silicium, Le silicium peut être produit en utilisant la méthode de réduction aluminothermique qui utilise l'aluminium. Ce procédé est connu sous le nom de réduction aluminothermique.

L'utilisation de la réduction aluminothermique a été suggérée par Wang et Shi [21] avec un mélange d'Al et de SiO₂ pour synthétiser des matériaux composites comme l'alumine-aluminium-silicium par la réaction suivante:



Cependant, une fois que l'alumine est formée par la réaction ci-dessus, elle devient instable en présence de silice et il se forme de la mullite (Al₆Si₂O₁₃) qui est ensuite réduite par Al pour produire du silicium par les réactions (I-2) et (I-3) :

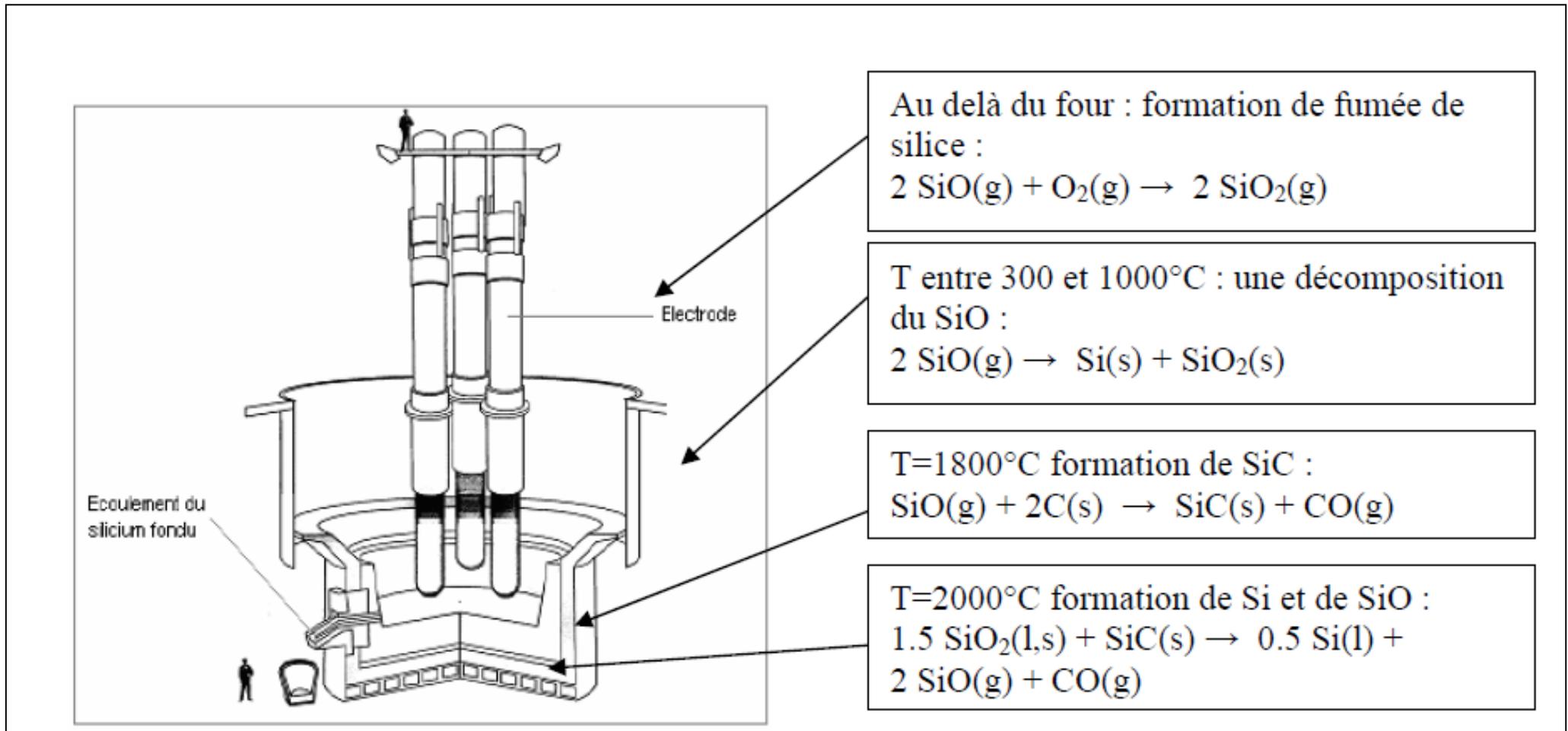
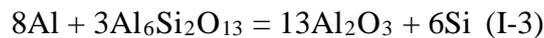


Figure I-5. Four de production de silicium métallurgique [19].



Le principal inconvénient de la production de silicium par le procédé aluminothermique est la mullite et l'alumine en tant que produits de réduction, car ceux-ci peuvent ne pas convenir à la lixiviation [22].

I-5.2.2 Réduction calciothermique

D'après le diagramme d'Ellingham, le Calcium est l'élément le plus réactif qui peut réduire la silice. Mishra et al. [23] ont rapporté que lorsque la réduction calciothermique de silice amorphe (obtenue à partir de balle de riz) était réalisée à 720 ° C dans un four à moufle par la réaction(I-4), du silicium de pureté 99,9% était obtenu après lixiviation acide successive à l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide fluorhydrique (HF).



Malgré le procédé calciothermique est capable de produire du silicium de très haute pureté [23], son caractère exothermique et son procédé potentiellement explosif, le rend inapproprié aux applications industrielles.

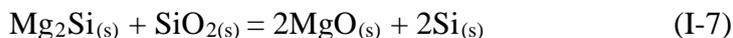
I-5.2.3 Réduction magnésiothermique

La réduction magnésiothermique de la silice a été rapportée par de nombreux chercheurs [24-34]. Le processus se produit au-dessus de sa température de fusion (650 °C), qui est une température relativement plus basse et exothermiquement moins intense par rapport à la réduction calciothermique.

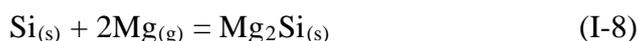
Le silicium produit par réduction magnésiothermique par la réaction (I-5) a été utilisé dans plusieurs applications telles que la génération de SoG-Si [27], les batteries Li-ion [35,36], les dispositifs optiques et optoélectroniques [37,38].



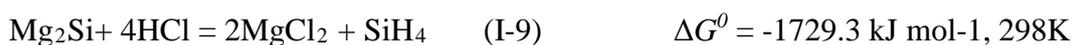
La réaction peut impliquer la formation de Mg_2Si dans les premiers stades (I-6), suivie de la réduction de SiO_2 par Mg_2Si à travers les réactions chimiques suivantes (I-7) :



En présence de Mg en excès dans les réactifs, plus de Mg_2Si peut se former en consommant du silicium élémentaire à travers la réaction (I-8) :



Le siliciure de magnésium provoque une perte de silicium (réaction I-8) et des réactions violentes lorsqu'il réagit avec HCl (réaction I-9) en présence d' O_2 dans l'air [39-42]. Cela peut provoquer une combustion spontanée avec risque d'incendie pendant l'étape de lixiviation.



I-6 Composition chimique du silicium métallurgique

Les impuretés contenues dans le silicium métallurgique proviennent essentiellement des matières premières et des électrodes en graphite. L'atmosphère de l'usine peut éventuellement contaminer le silicium [43].

Des études de FerroPem ont déterminé l'influence des matières premières sur les concentrations en bore et phosphore du silicium métallurgique. Ces travaux ont permis d'améliorer sensiblement la sélection des matières premières. Le choix des matières premières a une grande importance car il peut permettre de diminuer d'un facteur 5 les quantités de bore et phosphore dans le silicium métallurgique. Une étude menée par des géochimistes [44] montre qu'il est possible de trouver des matières premières très pauvres en bore.

Chapitre I : Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

Tableau I-2. Teneur en impuretés des matières premières [44].

Matériau	Bore en $\mu\text{g/g}$	Phosphore en $\mu\text{g/g}$
Quartz (Bural-Sardag)	1	2
Charbon de bois	1.3	67
Bois	0.4	30

L'utilisation du noir de carbone avec un liant saccharose permet aussi d'obtenir des teneurs très faibles en bore et phosphore, mais ce réducteur a un coût très élevé. En sélectionnant les matières premières, du silicium métallurgique à 7 $\mu\text{g/g}$ de bore et 10 $\mu\text{g/g}$ en phosphore est produit. Mais l'approvisionnement de ces matières premières présente de nombreuses difficultés techniques (disponibilité, exploitation, volumes, coûts de transport...). Une analyse typique du MG-Si commercial est donnée dans le tableau I-3.

Tableau I-3: Les impuretés de silicium de qualité métallurgique et de qualité solaire [45].

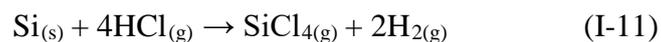
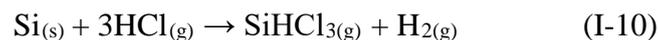
Elément	Contenu d'impureté, ppm		
	Grade métallurgique		Grade solaire
	98-99	99.5	
Al	1000-4000	50-600	<0.1
Fe	1500-6000	100-1200	<0.1
Ca	250-2200	100-300	<1
Mg	100-400	50-70	<1
Mn	100-400	50-100	<<1
Cr	30-300	20-50	<<1
Ti	30-300	10-50	<<1
V	50-250	<10	<<1
Zr	20-40	<10	<<1
Cu	20-40	<10	<1
B	10-50	10-15	1-1.5
P	20-40	10-20	0.1-1
C	10000-3000	50-100	0.5-5

I-7 La purification de silicium

Différentes techniques ont été développées depuis une trentaine d'années pour purifier le silicium métallurgique. Actuellement plusieurs industriels peuvent produire un silicium de qualité solaire à partir de techniques métallurgiques (Dow Corning, Elkem, JFE Steel, Timminco...).

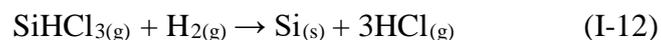
I-7.1 Procédé par voie gazeuse - SIEMENS

Il s'agit, en partant du silicium métallurgique de faire une purification chimique. La méthode consiste à faire une distillation à partir d'un produit, liquide à température ambiante, qui contient le silicium : le trichlorosilane (SiHCl_3). Le silicium réagit avec du chlorure d'hydrogène (HCl) à 300°C suivant les réactions suivantes :



La réaction avec le chlore permet une première purification puisque par exemple des précipités chlorés de métaux ne sont pas mélangés au trichlorosilane. Une série de distillations successives conduit alors à une purification extrême. Le trichlorosilane purifié (fig.I-6) est ensuite réduit à 1100°C pour redonner du silicium dans un réacteur présenté (fig.I-7) [46,47].

La réaction chimique bilan (à 1100°C) est la suivante :



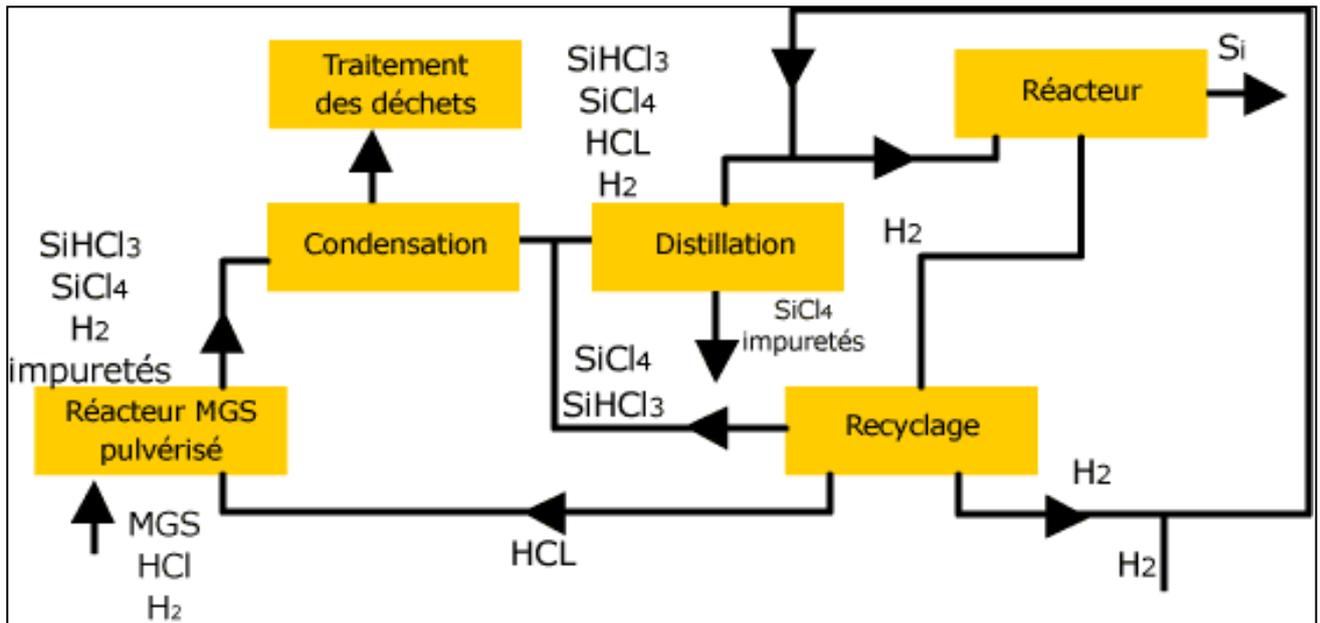


Figure I-6. Cycle de distillation du composé de silicium chloré [46].

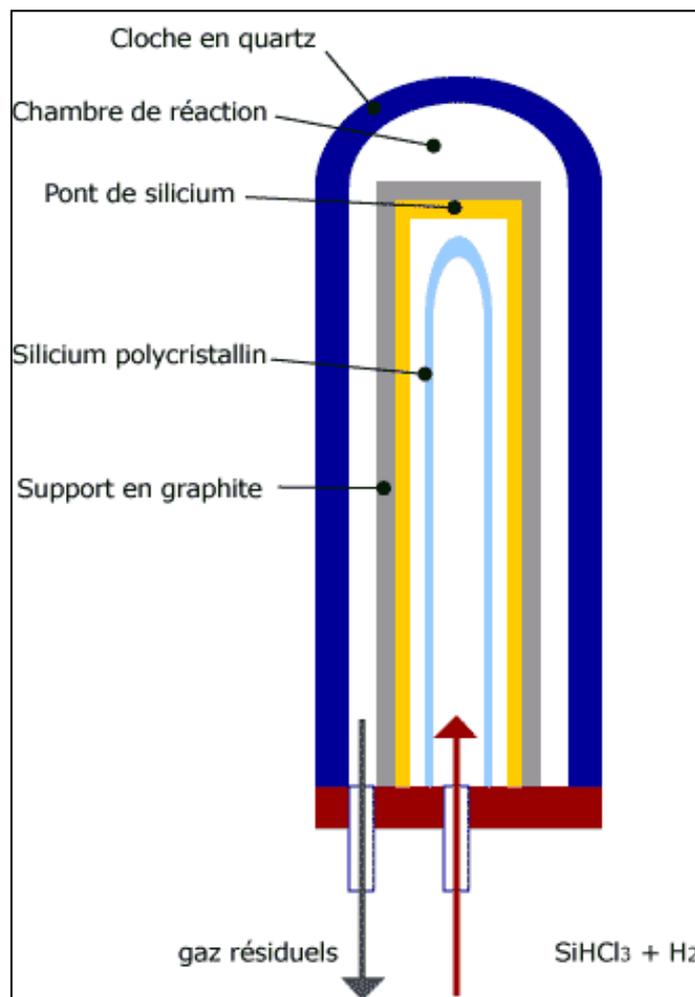


Figure I-7. Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 [47].

Chapitre I : Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

Le procédé est dans ce cas identique à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). A partir d'un germe, dans de très longs tubes, on dépose progressivement le silicium. Les lingots obtenus ont une structure polycristalline jusqu'à 20 cm de diamètre. La pureté obtenue est de l'ordre du ng/g, soit des concentrations atomiques équivalentes de l'ordre de 10^{14} atomes.cm⁻³. Le coût du silicium produit par ce procédé s'établit aux alentours de 60€/kg, auquel s'ajoute un coût environnemental élevé et la manipulation de fortes quantités de chlore (20 kg de Cl pour produire 1 kg de Si).

Tableau I-4 : Consommation pour la production d'un kilo de silicium EG [48].

Silicium MG	1.13 kg
Substances inorganiques	2 kg d'un mélange NaOH, HCl, H ₂
Chaleur des gaz naturel	50 kWh
Electricité	110 kWh

I-7.2 Méthodes métallurgiques de purification de silicium

Alors que les méthodes de purification par voie chimique sont matures, la purification par voie métallurgique connaît un intérêt grandissant dans la communauté photovoltaïque. La consommation énergétique peut être réduite de plus de cinq fois par rapport à la voie Siemens qui est estimée à 200 kWh/kg [48]. De plus, la voie métallurgique n'utilise pas de gaz chlorés. Cette partie présente différentes techniques utilisant cette méthode.

I-7.2.1 Solidification directionnelle

Comme le silicium a une grande affinité pour l'oxygène, il est difficile d'éliminer les impuretés par oxydation. Cependant, le silicium a une propriété intéressante et utile qui présente une solubilité plus élevée pour la plupart des impuretés à l'état liquide qu'à l'état solide.

Cette caractéristique permet d'éliminer dans une large mesure les impuretés par solidification directionnelle. Un exemple de cette méthode est le raffinage de zone dans lequel les impuretés sont déplacées à une extrémité d'une charge par une série de zones fondues toutes passées dans la même direction. Les impuretés qui abaissent le point de congélation du solvant, voyagent avec les zones et s'accumulent à la fin de la charge; les impuretés qui font remonter le point de fusion se déplacent à l'opposé des zones et s'accumulent au début de la charge [49]. En d'autres termes, les impuretés réparties uniformément sont redistribuées lors de la solidification, d'équilibre de phases de sorte que la plupart des impuretés, mais pas toutes, sont laissées dans la phase liquide et le reste sera du silicium solide purifié. La quantité d'élimination d'un élément spécifique dépend de son coefficient de ségrégation qui est le rapport de la concentration d'un élément dans le silicium à son état liquide à sa concentration dans le silicium à l'état solide. Puisque de nombreux éléments tels que Cu, Fe, Al, Ni etc. ont des coefficients de ségrégation allant de 10^{-6} à 10^{-1} (Tableau I-5) par des solidifications directionnelles répétées, les niveaux d'impuretés peuvent être réduits d'une manière significative. Cependant, alors que la plupart des impuretés ont de faibles coefficients de ségrégation, P et B ont des coefficients de ségrégation proches de l'unité (0,35 et 0,8 respectivement), il n'est donc pas possible de les éliminer efficacement par solidification directionnelle. Par conséquent, d'autres méthodes de purification doivent être utilisées pour éliminer efficacement P et B. Certaines approches de ce problème seront discutées plus tard.

L'avantage du procédé de solidification directionnelle est qu'il s'agit d'un procédé facile et n'utilisant aucune réaction chimique. Cependant, des pertes de silicium se produisent puisque la portion de silicium qui se solidifie à la dernière étape doit être éliminée car toutes les impuretés sont concentrées dans cette section. Un autre inconvénient est que des éléments tels que le phosphore et le bore ne peuvent pas être éliminés et un processus supplémentaire doit être appliqué pour fabriquer du silicium de qualité PV.

Tableau I-5 Coefficient de ségrégation de certaines impuretés dans le silicium métallurgique au point de fusion du silicium [51, 52].

Impureté	Coefficient de ségrégation
Cu	4×10^{-4}
Zn	1×10^{-5}
B	0.8
P	0.35
Ga	8×10^{-3}
In	4×10^{-4}
Al	2×10^{-3}
S	10^{-5}
Mn	10^{-5}
Fe	8×10^{-6}
Co	8×10^{-6}
Ni	3.2×10^{-5}
Sb	0.023
Au	2.5×10^{-5}

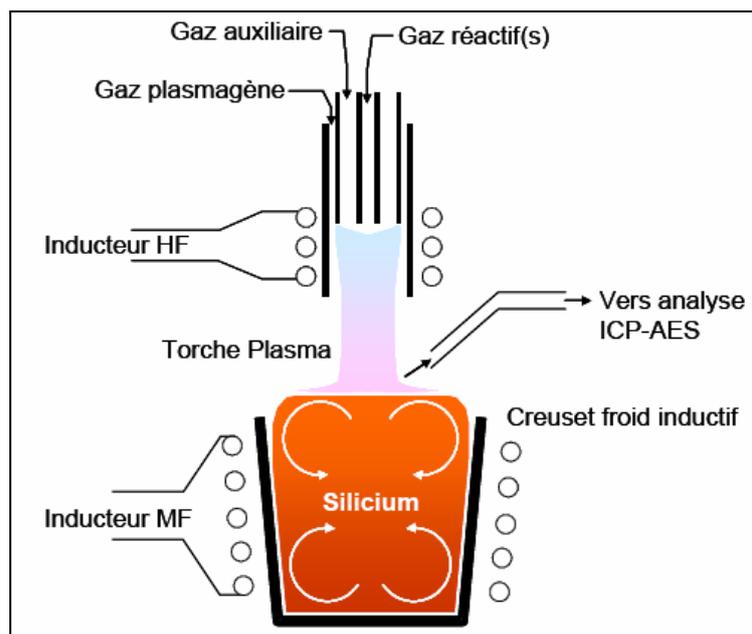
I-7.2.2 Processus plasma

Le procédé plasma pour la purification du silicium est connu depuis plus de 10 ans. On pense que la méthode est efficace pour éliminer les impuretés qui sont plus volatiles que le silicium. Morvan et al. [53] ont utilisé du plasma d'argon avec de l'oxygène ajouté comme gaz réactif. Ikeda et al. [54] ont développé un procédé de purification combinant le faisceau d'électrons, le plasma d'arc et les solidifications directionnelles. Un faisceau d'électrons a été utilisé pour éliminer le phosphore, tandis que le traitement au plasma utilisait de l'eau pour éliminer le

bore. Ce procédé utilise le MG-Si comme matière première, mais il n'est pas rentable en raison d'une consommation d'énergie élevée.

Dans un travail réalisé par Delannoy [55], les trois étapes principales d'un procédé de raffinage du plasma ont été décrites comme suit:

- 1) transport des impuretés dans le silicium liquide à la surface libre de la masse fondue,
- 2) évaporation ou réaction chimique des impuretés transfert à la phase gazeuse,
- 3) soufflage du gaz de la surface par une torche à plasma. Pour que ces étapes se déroulent, le silicium doit être maintenu à l'état liquide tout au long du processus, la forme de la surface doit être contrôlée et le liquide doit être agité électromagnétiquement pour le transport rapide des impuretés de la masse vers la surface. La torche à plasma est composée d'un mélange d'eau et d'argon et la vitesse de l'écoulement est de 10^{-40} m / s. Une représentation schématique du système de purification est donnée par la figure I-8.



FigureI-8. Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [55].

La méthode la plus efficace pour éliminer le bore est l'affinage par oxydation en utilisant un plasma. Puisque le bore forme des espèces plus stables que SiO_2 comme B_2O_3 à des températures supérieures à 1623 K, par raffinage par oxydation en utilisant un plasma, la concentration peut être abaissée à 0,1 ppm [56].

L'élimination des impuretés contenues dans le silicium métallurgique s'effectue à l'interface silicium-plasma. Les gaz réactifs, O_2 et H_2 , introduits dans le plasma forment des espèces excitées qui réagissent avec les polluants du silicium en créant des espèces volatiles. Le débit de gaz dans la torche à plasma permet le renouvellement du gaz à la surface du silicium, les impuretés sont ainsi évacuées dans les gaz de sortie. Pour que les espèces réactives du plasma réagissent avec les impuretés, celles-ci doivent diffuser à la surface du silicium liquide. Le brassage électromagnétique du silicium permet le renouvellement de la surface du bain et favorise la diffusion des impuretés à l'interface. Ce traitement est efficace pour volatiliser le bore et le carbone, une purification du silicium en aluminium et en calcium a aussi été constatée.

I-7.2.3 Purification par laitier

Si une impureté peut réagir pour former une espèce non volatile, il peut être possible d'incorporer les espèces ou une combinaison d'espèces pour former une seconde phase, séquestrant ainsi l'impureté du silicium MG dans cette phase de "laitier". Le raffinage par laitier dépend de plusieurs paramètres, c.-à-d. cinétique de réaction, diffusion des impuretés, rapports de partage, etc. La phase de laitier peut, soit flotter sur la surface du silicium fondu soit couler au fond du creuset et être éliminée. Un laitier synthétique peut être ajouté à la charge pour affinage ou formé à la suite de réactions avec des éléments d'impureté. Il est important que les composants de laitier n'apportent pas d'impuretés au silicium qui ne peuvent pas être éliminées par un traitement ultérieur. MG-Si contient des éléments alcalins et alcalino-terreux qui sont des formateurs de laitier. L'analyse effectuée pour examiner les

impuretés et évaluer leur propension à entrer dans la phase de laitier montre que la tendance dépend de l'acidité/basicité du laitier ainsi que de la pression partielle d'oxygène. Les laitiers utilisés pour l'affinage du silicium métallurgique, sont composés essentiellement de silice et d'oxyde de calcium [57]. L'utilisation d'un laitier s'accompagne d'un broyage et d'une attaque acide. Les résultats montrent que F, Al, P, S, Ca, Ga, Ge et Sr peuvent être efficacement éliminés par laitier [58].

Liaw et D'Aragona [59] ont rapporté un affinage de MG-Si par laitier avec CaO-SiO₂ et CaO-MgO-SiO₂. L'efficacité de la purification a été évaluée en analysant la concentration en impuretés dans les lingots ainsi que dans les laitiers. Les résultats montrent que les laitiers constitués de CaO-SiO₂ et de CaO-MgO-SiO₂ sont efficaces pour extraire l'aluminium des masses fondues MG-Si. La méthode répétée de fusion et de traction est efficace pour l'élimination d'autres impuretés métalliques.

Au niveau industriel, le coût du laitier est important. Il doit donc être traité pour être réutilisé. Un traitement par laitier permet d'extraire le bore et le phosphore du silicium liquide, mais les vitesses de transfert des impuretés du silicium vers le laitier sont faibles et l'enrichissement du laitier en impuretés limite la réaction.

Avec ce type de traitement Elkem parvient à obtenir un silicium avec 0.3µg/g de bore et 0.3 µg/gde phosphore (soit respectivement 5.10^{16} et $1.5.10^{16}$ atomes.cm⁻³). Des cellules solaires avec un rendement de conversion de l'ordre de 15 % ont pu être obtenues.

I-7.2.4 Traitements avec des acides

La lixiviation acide est une méthode hydrométallurgique de raffinage du silicium et d'élimination des impuretés métalliques. Le principal avantage de la lixiviation acide est qu'elle peut être pratiquée à basse température de fonctionnement et donc consommant peu d'énergie.

De nombreux éléments métalliques tels que Fe, Al, Mg, Sb, Sn, Zn, Cu, Au, Ni et Ti ont de faibles coefficients de ségrégation dans le silicium, indiquant qu'ils ont une faible solubilité dans le silicium solide par rapport à son état liquide. Cela entraînera la concentration d'impuretés dans les joints de grains pendant la solidification. Les impuretés sont généralement situées aux joints de grains de Si sous forme de siliciures et de composés intermétalliques, mais peuvent également être incorporées dans les grains de Si si la solidification a été suffisamment rapide. Les oxydes et les carbures se trouvent sous la forme d'inclusions situées à la limite des grains et, dans une moindre mesure, à l'intérieur des grains de silicium. Si le métal solidifié est broyé, des fissures sont plus susceptibles de se former à travers ces joints de grains, car les joints de grains sont habituellement concentrés à partir des impuretés et sont donc plus fragiles. Ainsi, si des morceaux de MG-Si sont pulvérisés à une taille de particule équivalente à la taille des grains polycristallins, une majeure partie des impuretés métalliques présentes sur la surface des grains est exposée. Ces précipités se dissolvent assez bien dans les acides, par conséquent un traitement prolongé de MG-Si pulvérisé avec des acides devrait être efficace pour éliminer ces impuretés. Les acides utilisés peuvent être l'un ou une combinaison d'acide fluorhydrique, d'acide chlorhydrique, d'eau régale et d'acide sulfurique. L'efficacité de la lixiviation dépend de trois paramètres principaux: la taille des particules, le temps de lixiviation et la température de lixiviation.[60]

En supprimant certaines impuretés, tous les éléments ne peuvent pas être éliminés par cette méthode. Les impuretés qui existent dans la solution solide ou les impuretés qui sont piégées en tant que phases séparées dans les cristaux de silicium ne seront pas éliminées. En d'autres termes, la lixiviation à l'acide est une méthode efficace pour éliminer les impuretés qui ont déjà été séparées pendant la solidification.[61]

Les méthodes de traitement acide ou de lixiviation ne sont pas donc efficaces pour éliminer les impuretés interstitielles et de substitution telles que le bore, le phosphore, le carbone et l'oxygène.

L'efficacité de la lixiviation acide peut être améliorée par l'ajout de calcium. Dans une étude de Schei[59] dans Elkem, du silicium contenant quelques pourcents de calcium a été coulé, refroidi lentement et broyé en morceaux d'environ 5 cm. Une phase de CaSi_2 formée aux joints de grains contenait la plupart des impuretés. L'exposition des morceaux de silicium à l'acide chlorhydrique et au chlorure ferrique les a désintégrés en cristaux de silicium de moins de 2 mm. Ces cristaux ont été davantage purifiés par de l'acide fluorhydrique en combinaison avec un agent oxydant. Cependant que le phosphore peut être réduit d'un facteur 5 jusqu'à une concentration inférieure à 5 ppm (m), probablement parce que P est dissous dans du silicate de calcium [61]. L'ajout de la chaux au silicium broyé avant l'attaque conduit à l'élimination de plus 80 % du phosphore initialement contenu dans le silicium e[62]. Ce type de traitement nécessite un broyage du silicium inférieur à 40 μm , et l'utilisation des acides H_2SO_4 , HNO_3 , HF et HCl. L'addition de baryum s'avère également avoir un certain effet sur la dissolution du bore.

I-7.2.5 Solidification à partir d'un alliage Si-Al

Cette technique a été développée dès 1968 (Litz [63]), elle s'effectue avec un alliage Al-Si à environ 50%, la température de fusion de cet alliage est nettement inférieure à la température de fusion du silicium. La solubilité des différentes impuretés est nettement supérieure dans l'alliage Al-Si que dans le silicium solide. Après broyage, puis attaque acide on élimine la plupart des impuretés. Cette technique nécessite une quantité importante de solvant, ici l'aluminium; de plus on contamine fortement le silicium en aluminium (de l'ordre de 500 ppma). Morita [64] prévoit donc un retrait de l'aluminium par un traitement sous vide pour obtenir un silicium de qualité solaire.

L'ajout d'une centaine de ppm de titane à l'alliage Si-Al semble améliorer l'efficacité de l'élimination du bore sans apporter de contaminations supplémentaires [65].

I-7.2.6 Utilisation de matières premières très pures

La première voie envisagée pour obtenir un silicium de qualité solaire a été la sélection des matières premières (Elkem, Kawasaki...). Cette sélection des matières premières permet d'obtenir un silicium à 99.99% en introduisant dans le four à arc du noir de carbone (ou gaz pur) avec du quartz ultra pur [66]. Néanmoins le silicium métallurgique étant toujours produit par carboréduction, sa concentration en carbone est donc toujours de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g/g}$. Dans le projet SOLSIC [67], le silicium métallurgique produit par cette voie est ensuite purifié, le carbone est d'abord précipité en SiC et séparé au cours de plusieurs solidifications successives.

I-7.2.7 Le projet PHOTOSIL

Le projet français Photosil [68] a pour objectif de produire du silicium charge de qualité métallurgique purifié (UMG) à des coûts inférieurs à 15 €/kg et des lingots de silicium multicristallin à des coûts inférieurs à 35 €/kg. A titre de comparaison, le coût du silicium charge polycristallin produit par la voie Siemens est actuellement de l'ordre de 30 \$/kg. Le procédé Photosil se décompose en quatre étapes :

- 1) Le MG-Si liquide issu de la réduction carbothermique de la silice subit directement un traitement de ségrégation. Le matériau est appelé UMG-1. Cette étape permet d'éliminer une grande quantité d'impuretés métalliques, mais aussi des atomes de phosphore.
- 2) L'UMG-1 est ensuite fondu dans un four à induction puis transféré dans un creuset de ségrégation où il subira une solidification directionnelle. Le taux d'impuretés diminue encore, la concentration en fer par exemple est diminuée d'un facteur 20.

- 3) Le silicium UMG-2 obtenu est ensuite soumis à une purification par torche plasma [69]. Un plasma réactif d'argon est soufflé sur la surface du bain de silicium en fusion. L'addition d'oxygène (O_2) et d'hydrogène (H_2) dans le plasma permet l'élimination par volatilisation d'impuretés, comme le bore, difficiles à extraire lors des étapes de ségrégation (figure I-9).
- 4) Le silicium en fusion est alors transféré soit dans un creuset de cristallisation pour obtenir des lingots mc-Si, soit solidifié.

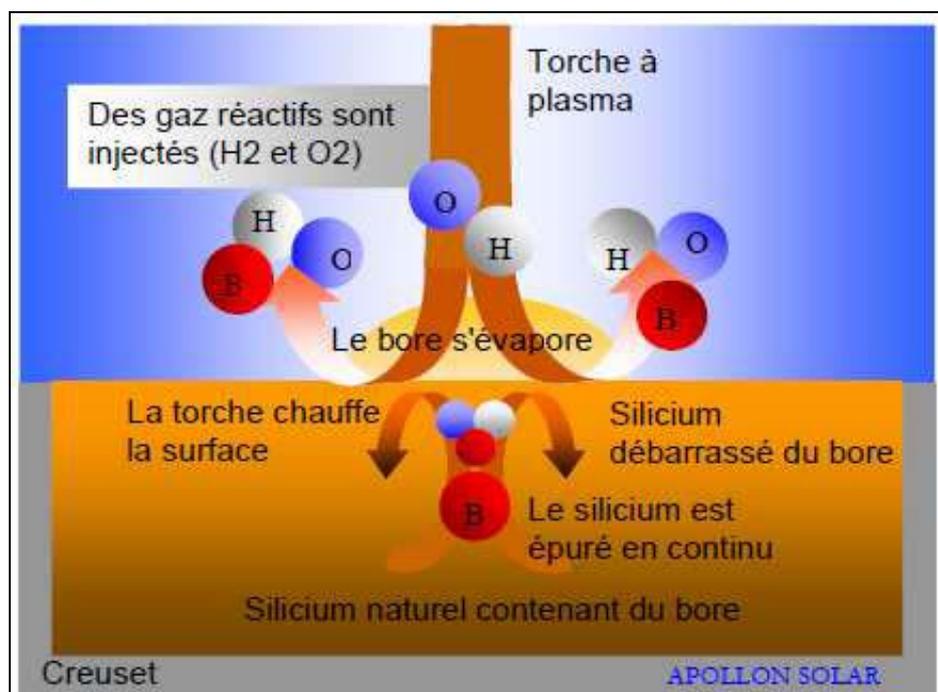


Figure I-9 : Illustration de la purification du silicium par torche plasma [70].

Des rendements de conversion approchant 16 % [71] ont été obtenus sur des plaquettes de silicium multicristallines issues du projet *Photosil*.

I-7.2.8 Le procédé Elkem

Elkem [72] a développé un procédé de purification dont la consommation énergétique est estimée à 15 kWh/kg. Le procédé consiste à effectuer un raffinage pyro-métallurgique du laitier du MG-Si. Le MG-Si est coulé puis solidifié avant de subir un lessivage hydro-métallurgique basse température par des solutions acides et alcalines. Finalement, le silicium

est fondu puis cristallisé en lingots. La capacité de production d'Elkem est estimée à 6000 M tonnes / an [73].

I-7.2.9 Le procédé Kawasaki Steel

Ce procédé utilise un traitement de fusion par canon à électron pour éliminer le phosphore additionné à un traitement plasma pour éliminer le bore [74, 75]. Deux étapes de solidification directionnelle permettent l'élimination des impuretés métalliques. L'application de la torche plasma permet de diminuer la concentration en bore de 35.7 ppmw à 0.4 ppmw, résultat obtenu sur ligne pilote.

Bien d'autres procédés de purification par voie métallurgique sont actuellement à l'étude. On peut citer le projet européen SOLSILC qui concentre ses efforts sur la pureté des matériaux utilisés pour la réduction carbothermique de la silice. L'utilisation de quartz ultrapur et de noir de carbone permet de réduire les concentrations en bore et en phosphore.

D'autres procédés utilisent également la dissolution électrochimique du quartz ou encore différentes techniques de fusion par faisceau d'électrons.

I-7.2.10 Traitement par plasma

Le laboratoire LGPPTS de l'ENSCP Paris a montré en 1981 la possibilité de volatiliser le bore contenu dans le silicium par plasma inductif [76]. Ces travaux s'effectuaient sur quelques grammes de silicium.

Kawasaki (désormais JFE Steel) a ensuite développé au début des années 1990 un traitement par plasma d'arc (Ar + H₂O). La faisabilité technique du retrait du bore a été démontrée sur une charge allant jusqu'à 300 kg (des teneurs en bore inférieure à 0.1 µg/g ont été obtenues [77]). Mais le principal problème de ce traitement est le coût (plasma de 1.2 MW avec 4 m³/min de gaz). Cette technique a depuis été améliorée et semble économiquement plus viable.

Le CNRS a étudié la purification du silicium par plasma inductif avec un traitement $H_2 + O_2$. Les traitements à l'échelle de 10 kg ont permis la réalisation de cellules avec des rendements supérieurs à 12% [78]. Le traitement par plasma (Ar, O_2, H_2) est une technique efficace pour éliminer le bore du silicium, elle permet aussi d'éliminer une partie du carbone, du calcium et de l'aluminium.

I-7.2.11 Vapeur d'eau dans un four solaire

La purification de silicium produit par RIMA a été étudiée à Odeillo dans un four solaire [79] l'objectif étant principalement de purifier le silicium en bore et phosphore. La fusion du silicium s'effectue dans le four solaire, le traitement est mis en oeuvre sous flux d'argon à basse pression ($P=0.05\text{atm}$) pour l'élimination du phosphore et sous flux de vapeur d'eau pour la volatilisation du bore. La gamme de température étudiée va de 1550°C à 1700°C . Les analyses chimiques sur le silicium effectuées au laboratoire central d'analyse de Solaize ont démontré une réduction d'un facteur 3 de la teneur en bore et en phosphore. Ces résultats sont en accord avec l'étude thermodynamique réalisée avec le code de calcul thermodynamique du logiciel HSC.

I-7.2.12 Traitement à basse pression

JFE Steel utilise un traitement à basse pression sur du silicium liquide balayé par un canon à électron de 220 kW pour volatiliser le phosphore [80]. Cette technique est très efficace mais nécessite une quantité d'énergie élevée et s'accompagne de pertes importantes en silicium de l'ordre de 10%.

Dow Corning a déposé un brevet [81] sur un traitement à basse pression (10^{-4} torr) en phase solide à 1350°C sur des poudres de silicium très fines ($<45\ \mu\text{m}$). Un traitement de 36 heures pourrait retirer jusqu'à 76% du phosphore initialement présent.

I-8 Cristallisation des lingots de silicium

Plusieurs techniques de cristallisation des lingots de silicium existent. Le choix de la technique de cristallisation sera motivé par le budget thermique et influera sur la qualité des lingots réalisés. Les études effectuées durant cette thèse ont porté sur des plaquettes de silicium Czochralski (Cz), Float Zone (FZ) et multicristallines (mc).

I-8.1 Lingots monocristallins

I-8.1.1 La méthode de tirage Czochralski (Cz)

Du nom de son inventeur Jan Czochralski (1916), cette technologie [82] mature à l'avantage d'être relativement bas coût. Les cellules photovoltaïques réalisées sur plaquettes Czochralski Cz avec celles réalisées sur silicium multicristallin représentent une part importante de l'industrie PV d'aujourd'hui. Pour produire des lingots Cz, le silicium est fondu dans un creuset en quartz. Des dopants (bore et phosphore) peuvent alors être ajoutés pour doper le silicium de type n ou de type p. Un germe de silicium monocristallin avec une orientation cristallographique précise (100) est placé en contact avec la surface du bain en fusion. Le silicium solidifié prend l'orientation cristallographique du germe qui est lentement tiré vers le haut jusqu'à atteindre le diamètre désiré (figure I-10). Ensuite la vitesse de tirage augmente jusqu'à atteindre la vitesse spécifique à laquelle le cristal croît avec le diamètre désiré. Le cristal obtenu présente une densité de dislocations très faible mais la teneur en oxygène y est élevée avec des concentrations en oxygène interstitiel (O_i) $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [83]. Avec la technologie contacts en face arrière, Sunpower [84] détient le record de rendement de conversion de 24.2 % sur silicium Cz de type n.

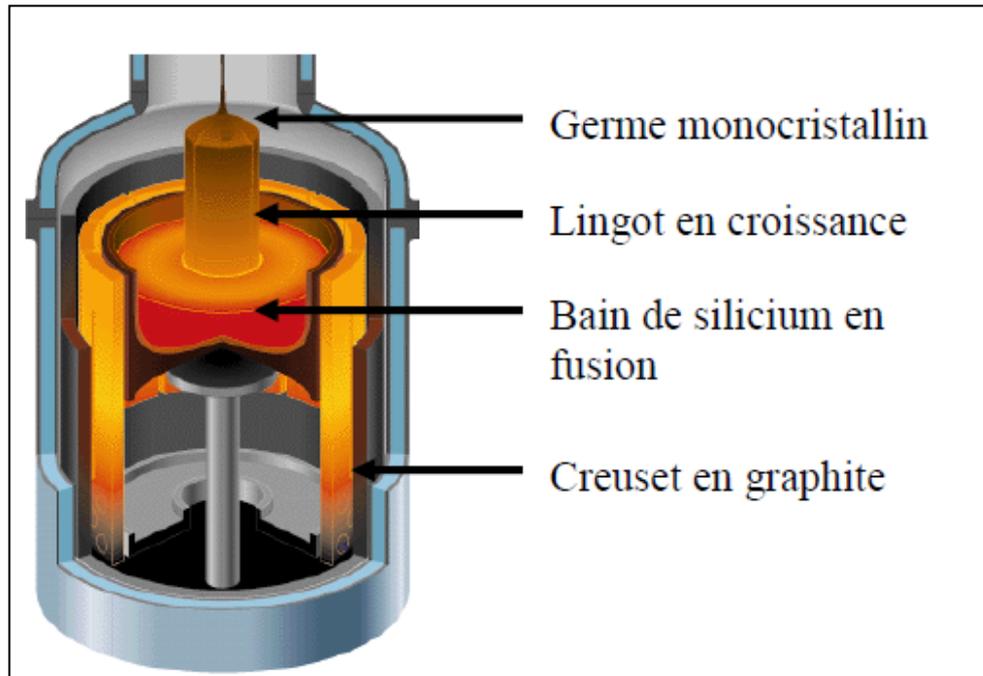


Figure I-10 : Technique de tirage Czochralski. [85]

I-8.1.2 La méthode de tirage Float Zone (FZ)

La technique de tirage FZ est une alternative à la technique Cz pour produire des lingots de silicium extrêmement purs. Les teneurs en oxygène y sont 10 à 100 fois moins élevées que dans un lingot Cz. La teneur en impuretés métalliques y est également plus faible. Pour produire un lingot FZ, un barreau de silicium polycristallin ultra-pur est passé plusieurs fois dans un anneau à induction qui fait fondre localement le silicium. Un germe monocristallin est placé à une extrémité du barreau de silicium pour débiter la croissance du lingot. La zone fondue déplace avec elle les impuretés puisque celles-ci sont plus solubles dans le liquide que dans le cristal, ce qui a pour effet de purifier le silicium (figure I-11).

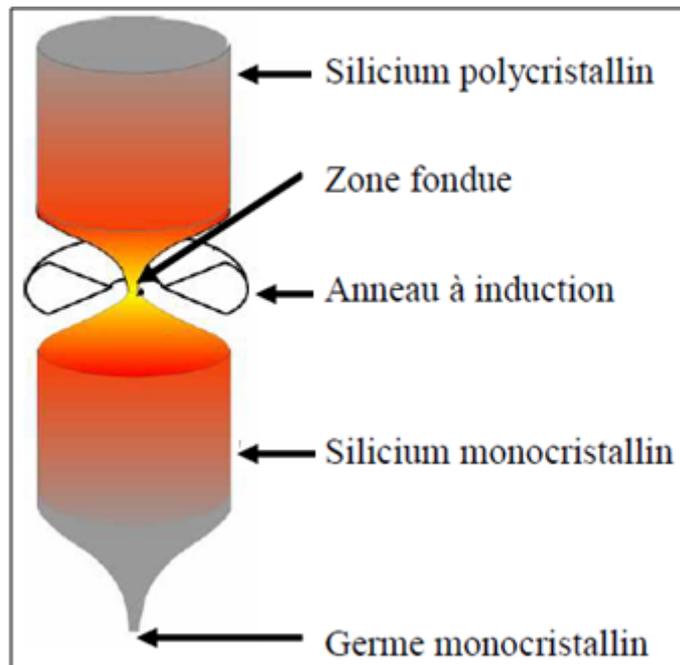


Figure I-11 : Technique de tirage Float Zone. [85].

L'utilisation de lingots FZ ou Cz pour la production de cellules photovoltaïques présente cependant un inconvénient majeur. Les plaquettes réalisées par cette méthode sont découpées en « pseudo carrés » pour permettre un remplissage optimal des cellules dans le module PV. De plus, le haut et bas de lingot ne peuvent pas être utilisés pour la fabrication de plaquettes. Les pertes matière sont donc assez conséquentes, mais les parties éboutées sont réutilisées pour la cristallisation de nouveaux lingots.

I-8.2 Lingots multicristallins

Les lingots de silicium multicristallins (mc-Si) sont produits par solidification unidirectionnelle d'un bain de silicium en fusion [82, 86]. Le principe peut être résumé de la manière suivante : la charge de silicium est fondue dans un creuset, puis un gradient de température vertical permet la cristallisation avec le déplacement de l'interface liquide / solide de bas en haut. Cette méthode a également pour effet de purifier le silicium lors de la cristallisation, puisque les impuretés métalliques notamment, plus solubles dans la phase liquide vont être ségréguées vers le haut de lingot. Deux technologies de fabrication de mc-Si peuvent être employées, le procédé Bridgman et le procédé *block-casting*.

Le procédé *Bridgman* utilise un creuset en quartz avec un revêtement de nitrure de silicium (Si_3N_4) dans lequel le silicium est fondu (figure I-12). Le creuset est ensuite tiré vers le bas pour cristalliser le silicium.

Le procédé *block-casting* diffère du procédé *Bridgman* puisque le silicium est tout d'abord porté à fusion dans un creuset en quartz puis le mélange est versé dans un second creuset où a lieu la cristallisation. Après découpe, les plaquettes réalisées par cette méthode sont carrées, ce qui présente un avantage pour la mise en module. Le nombre de plaquettes réalisées est très élevé puisque des lingots de 650 à 800 kg sont obtenus en une seule cristallisation. Mitsubishi Electric a obtenu un rendement de conversion de 19.3 % [87] sur mc-Si avec la texturation « nid d'abeille ».

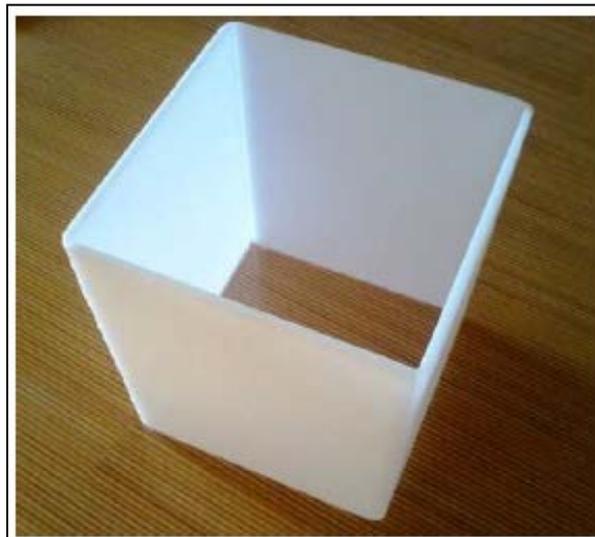


Figure I-12 : Creuset de quartz employé pour réaliser des lingots mc-Si [86].

I-9 La combustion

La combustion est une réaction chimique qui dégage de l'énergie sous forme de chaleur. L'Institut de Macrocinétique structurale ISMAN (Chernogolovka, Fédération de Russie), est l'inventeur du procédé SHS ("Selfpropagating High temperature Synthesis") qui permet de produire des matériaux avancés. La SHS, ou synthèse par auto-combustion, est caractérisée par une propagation auto-entretenue d'une onde de combustion le long de l'échantillon qui se

manifeste par un transfert thermique couche par couche avec une vitesse très élevée, jusqu'à 0.15 m/s.

Les réactions SHS présentent l'avantage de réduire le coût énergétique et le temps d'élaboration de matériaux nécessitant des températures élevées à la fois pour leur synthèse et leur densification. Par ailleurs, elles permettent de générer des microstructures très fines ainsi que la stabilisation à basse température de phases stables à haute température. Les applications industrielles sont nombreuses (réfractaires, dépôts durcissants, boucliers thermiques, matériaux ultradurs, matériaux poreux, filtrants, etc.).

Les scientifiques de l'ISMAN ont développé différentes technologies de production de matériaux avancés, poudres et objets de différentes formes et tailles. Une unité de production de nitrure de silicium et de bore, SHS Ceramicas, a été installée en Espagne sur la base de cette technologie.

Chapitre II : Etude thermodynamique de la magnésiothermie

Chapitre II : Etude thermodynamique de la magnésiothermie

L'étude thermodynamique vise à comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus de synthèse du silicium. Le choix d'agent réducteur est basé sur le diagramme d'Ellingham (Fig. III-1). Mg est thermodynamiquement favorisé pour réduire SiO_2 , il a été sélectionné en raison de plusieurs avantages tels qu'une faible température de réduction, la simplicité d'élimination des composés de Mg, sa disponibilité à haute pureté et son faible coût.

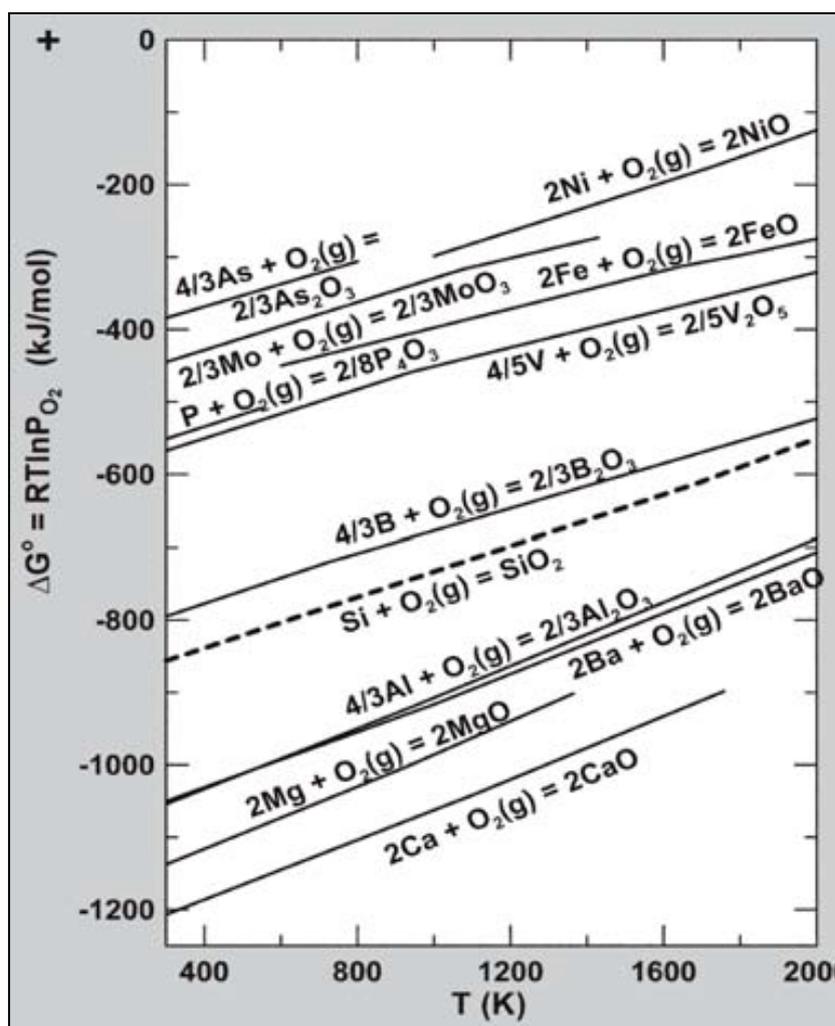


Figure II-1: Diagramme d'Ellingham des divers oxydes [4].

Le processus de la magnésiothermie a lieu selon la réaction (I-5) qui peut impliquer la formation de Mg_2Si dans les premiers stades (réaction (I-6)), suivie de la réduction de SiO_2 par Mg_2Si selon la réaction (I-7).

Cependant, Le caractère très volatile du Mg pose de nombreux problèmes aux chercheurs pour le choix d'équilibres des réactifs, la figure II-2 fournit des informations sur la possibilité de formation de phases en fonction de la pression de Mg et O₂ (O₂ sous la forme d'oxyde de silicium).

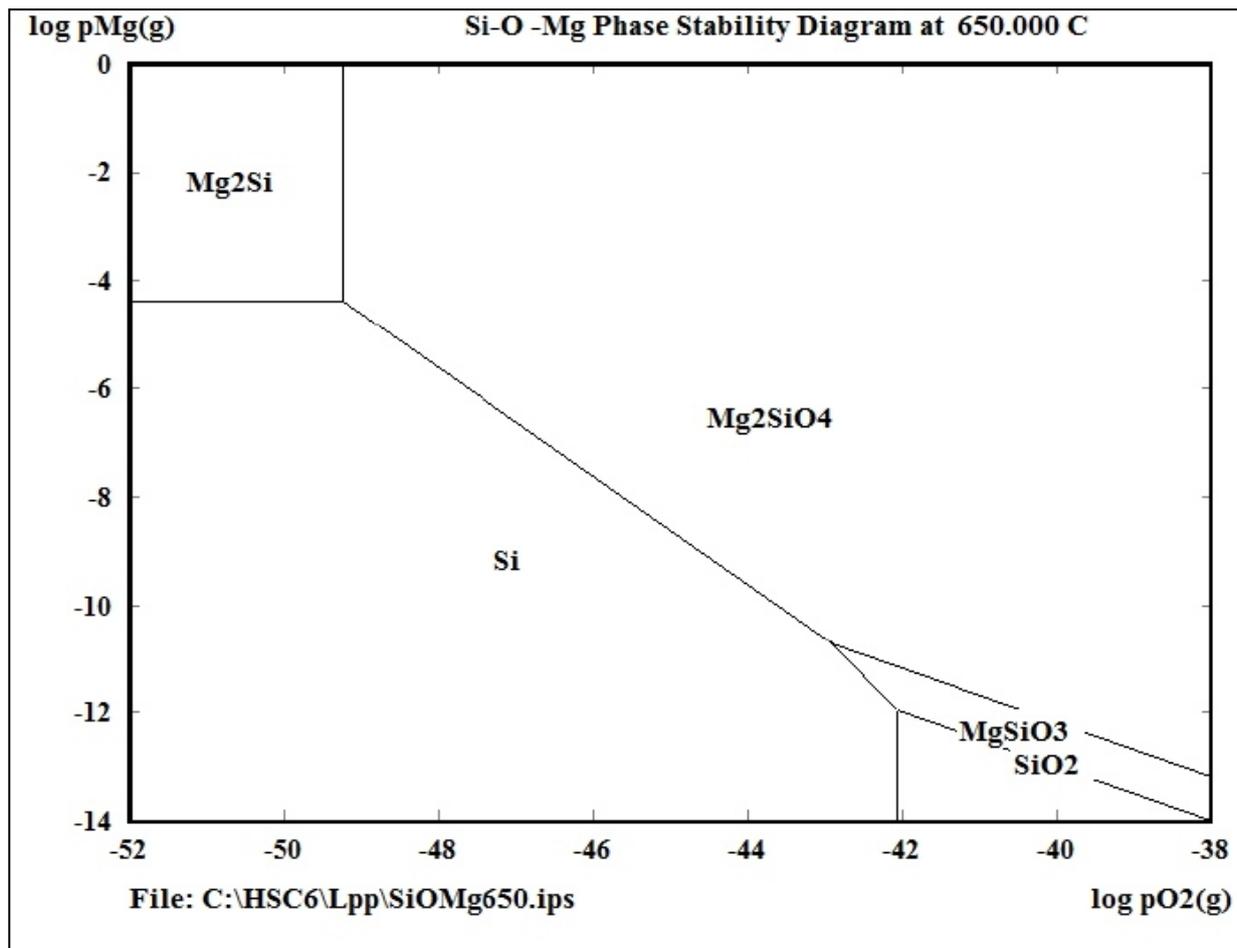


Figure II-2: Diagramme de stabilité de phase "Si-O-Mg" à 650 °C, réalisé par le logiciel HSC chemistry [22]

Dans l'étude décrite ci-dessous, nous avons développé une nouvelle approche basée sur une stratégie thermodynamique pour la conversion de la silice en silicium qui utilise la réduction magnésiothermique sans formation de Mg₂Si qui un produit inévitable et indésirable dans ce processus, en utilisant l'alumine (Al₂O₃) comme un réactif à côté de SiO₂ et Mg. Al₂O₃ a été

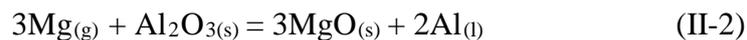
introduit comme couvercle de la chambre de combustion pour éviter la formation de phase spinelle $MgAl_2O_4$ qui peut ne pas convenir à la avec les selon la réaction suivante :



Malheureusement $MgAl_2O_4$ ne peut être éliminé par lixiviation dans les solutions acides retenues.

En outre, la perte de Mg sous forme des excès de vapeur peut engendre une réaction (II-1) réduction incomplète qui se traduit par Al_2O_3 et SiO_2 non réduites. Ce qui conduit à la formation de l'alumine-silicate connu comme sillimanite ($Al_2O_3-SiO_2$), cette phase n'adapte pas à la lixiviation aux acides.

Le rôle d' Al_2O_3 est donc de piéger l'excès de Mg gazeux selon la réaction (I-5) et de bloquer le déroulement de la réaction (I-8) (empêcher la formation de Mg_2Si) selon la réaction (II-2) qui produit MgO et Al. Ces deux produits sont très solubles dans HCl, et donc facilement éliminés.



De fait que la combustion du mélange des réactifs est fortement conditionnée par l'équilibre énergétique des réactions intervenant dans ce processus et que le produit de la combustion est fortement affecté par le comportement thermodynamique des réactions, il est donc nécessaire de connaître la cinétique thermodynamique de ces réactions en calculant le changement de l'énergie de Gibbs en fonction de la température. Pour ce faire, les énergies libres standard ont été calculées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq. II-1})$$

Où ΔH^0 représente l'enthalpie standard; déterminée en utilisant la loi de Hess comme mentionné ci-dessous:

$$\Delta H^0_{réaction} = \sum \Delta H^0_{(produits)} - \sum \Delta H^0_{(réactifs)} \quad (\text{Eq. II-2})$$

ΔS^0 représente l'entropie standard calculée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta S^0_{réaction} = \sum \Delta S^0_{(produits)} - \sum \Delta S^0_{(réactifs)} \quad (\text{Eq. II-3})$$

T représente la température

II-1 Objectif de l'étude thermodynamique

Puisque la thermodynamique étudie les aspects énergétiques mis en jeu dans les réactions chimiques, l'objectif de l'étude développée dans cette partie est l'amélioration de la compréhension globale des procédés de synthèse de silicium par les outils de la thermodynamique. Nos calculs ne traitent pas la cinétique chimique et les limitations dues au transport des espèces, qui sont importantes d'un point de vue expérimental.

Tous ces calculs correspondent à un équilibre, les interactions entre réactifs et le phénomène d'évaporation de Mg ne sont pas toujours pris en compte. Nous émettons différentes hypothèses concernant le mécanisme réactionnel de magnésiothermie et l'évaporation du Mg. L'augmentation de la température permet d'accélérer l'évaporation du Mg ce qui favorise la réduction de la silice.

II-2 Rappel sur la théorie de la thermodynamique

II-2.1 L'enthalpie

L'enthalpie H est une somme d'une énergie et d'un produit, dont la différence entre deux états exprime un travail. L'enthalpie est une fonction d'état qui s'exprime en unités d'énergie. La variation d'enthalpie d'un système représente la chaleur de réaction à pression constante. Les

variations d'enthalpie ont été mesurées ou calculées pour des différentes réactions. Pour ce faire, on a introduit la notion de chaleur de formation ou enthalpie standard de formation. Comme on ne peut connaître la valeur absolue de l'enthalpie des composés, on a posé arbitrairement que l'enthalpie des éléments pris dans l'état standard est 0 (zéro). L'état standard est représenté par le composé sous sa forme la plus stable, à une pression de 1 atm et à une température donnée. Ainsi, l'enthalpie standard de formation ΔH^0_f , correspond à la chaleur de la réaction [88].

Les ΔH^0_f sont généralement données à 298 K ou 25 °C, que l'on retrouve dans les tables. Elles sont utilisées pour calculer les ΔH^0 de réactions, en appliquant la loi de Hess, qui montre que la variation d'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des stades intermédiaires.

$$\Delta H^0_{réaction} = \sum n \Delta H^0_{(produits)} - \sum m \Delta H^0_{(réactifs)} \quad (\text{Eq. II-2})$$

où m et n sont les coefficient stoechiométriques de la réaction.

- Si $\Delta H^0_{réaction} < 0$ la réaction est exothermique.
- Si $\Delta H^0_{réaction} > 0$ la réaction est endothermique.

II-2.2 L'entropie et la spontanéité des réactions

La thermodynamique fournit la base pour déterminer la spontanéité des réactions chimiques. L'adjectif « spontané » qualifie toute réaction chimique qui se produit d'elle-même, sans intervention extérieure. La «spontanéité» indique uniquement le sens d'une réaction chimique et, en aucun cas, ne réfère à la vitesse de ce changement. Beaucoup de réactions spontanées sont rapides ; certaines, comme la formation de rouille par oxydation du fer à l'air en présence d'eau, sont lentes ; d'autres, comme l'oxydation de l'eau par les ions permanganate ou nitrate en milieu acide, sont si lentes qu'on considère pratiquement qu'elles ne se produisent pas dans

Chapitre II : Etude thermodynamique de la magnésiothermie

les conditions ordinaires. La thermodynamique s'occupe du sens et de l'ampleur des changements chimiques, mais non de la vitesse des changements. La variation d'enthalpie pourrait, a priori être utile pour déterminer si une réaction a lieu ou pas. En effet, l'expérience courante montre qu'une grande quantité de processus spontanés sont accompagnés d'une baisse d'énergie. Un objet qui tombe, la combustion des hydrocarbures, le retour à l'état fondamental d'un électron excité dans un atome, etc. ne sont que quelques exemples de changements spontanés qui libèrent de l'énergie dans l'environnement.

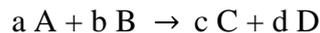
Ce facteur enthalpique à lui seul ne suffit toutefois pas pour expliquer la spontanéité des réactions. Il existe de nombreux processus spontanés qui sont endothermiques. La spontanéité d'une telle réaction endothermique s'explique par l'augmentation du désordre. Les réactions tendent non seulement à donner des produits possédant des liaisons plus fortes que celles présentes dans les réactifs, mais elles tendent aussi à augmenter le désordre du système. L'entropie, S , est la fonction thermodynamique qui décrit le niveau de désordre. L'expérience montre que le désordre, donc l'entropie, s'accroît spontanément.

Vers la fin du 19^e siècle, Ludwig Boltzmann (1844-1906), physicien mathématicien autrichien, a montré que l'entropie d'un système est liée au nombre d'arrangements qu'il peut prendre. L'arrangement des atomes dans un solide présente un degré élevé d'ordre : l'entropie est faible. D'un autre côté, il existe une multitude de façons dans lesquelles les atomes peuvent s'arranger à l'état gazeux : l'entropie d'un échantillon de matière à l'état gazeux est nettement plus élevée que celle de ce même échantillon à l'état solide.

L'entropie, S , est une fonction d'état, sa variation est donc indépendante du chemin suivi :

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (\text{Eq. II-4})$$

sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction:



est donnée par :

$$\Delta S^{\circ}_{réaction} = [cS^{\circ}(C) + dS^{\circ}(D)] - [aS^{\circ}(A) + bS^{\circ}(B)] \quad (\text{Eq. II-5})$$

ou, en général,

$$\Delta S^{\circ}_{réaction} = \sum nS^{\circ}(\text{produit}) - \sum mS^{\circ}(\text{réactifs}) \quad (\text{Eq. II-3})$$

où m et n sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

Les variations d'entropie, qui dépendent des changements de l'ordre dans le système, peuvent être prévues à partir de quelques concepts généraux.

- Lorsqu'une substance passe de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux, son entropie croît. Les entités constituant un réseau cristallin sont disposées selon un ordre très régulier et composent un environnement montrant des distances et des angles identiques, de sorte qu'il devient possible d'identifier une structure élémentaire de base qui se répète dans l'ensemble du solide. Lors de la fusion, cet édifice cristallin s'effondre et les entités n'occupent plus, les unes par rapport aux autres, des positions « fixes » : l'entropie est plus élevée dans le liquide que dans le solide. Finalement, la vaporisation du liquide conduit à un gaz qui occupe tout l'espace disponible. L'augmentation générale de volume signifie que chaque molécule peut se déplacer plus librement et occuper plus de positions que dans le liquide : le gaz est nettement plus désordonné que le liquide et son entropie est plus élevée.

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$

En général, l'accroissement de l'entropie correspondant au passage de l'état liquide à l'état gazeux est nettement plus grand que celui correspondant à la fusion.

L'entropie augmente avec la température. Selon la théorie cinétique de la matière, l'énergie cinétique des particules augmente avec la température. L'augmentation de la vitesse des particules accentue le désordre. On peut souvent prévoir le sens de la variation d'entropie (positif ou négatif) d'une transformation chimique en considérant uniquement le changement intervenant dans les coefficients affectés aux réactifs et aux produits à l'état gazeux [88].

II-2.3 Energie de Gibbs

Le chimiste américain J. W. Gibbs (1839-1903) définit une nouvelle fonction G , qu'il appelle l'enthalpie libre, ou énergie libre de Gibbs, Ainsi, à pression et température constantes, la variation de la fonction de Gibbs d'un système est donnée par l'équation de Gibbs,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. II-1})$$

Puisque ΔH et ΔS sont des fonctions d'état, ΔG est aussi une fonction d'état. À pression et température constantes, toute réaction se produit spontanément si la fonction de Gibbs diminue. La spontanéité d'une réaction peut ainsi être déterminée à l'aide d'un indicateur quantitatif, qui ne dépend que des changements intervenus dans le système. Pour toute réaction spontanée, ΔG est négatif. Un ΔG positif signifie que la réaction inverse est spontanée. Pour un système en équilibre, ΔG est nul. Le tableau 1 récapitule ces résultats [88].

Tableau II-1 ΔG et les réactions spontanées

ΔG	Sens de la réaction spontanée
< 0	Réaction directe
$= 0$	Équilibre
> 0	Réaction inverse

Comme les variations de la fonction de Gibbs ΔG sont reliées aux ΔH et aux ΔS , il est possible de définir une énergie de Gibbs de formation standard ΔG_f^0 , variation de la fonction de Gibbs durant la formation d'une mole de composé dans son état standard à partir des formes les plus stables des éléments dans leur état standard.

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (\text{Eq. II-1})$$

La plupart des tables donnent les ΔG_f^0 à 298 K. Le changement de ΔG^0 d'une réaction peut être calculé à partir de ΔH^0 et de ΔS^0 , en utilisant la relation

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq. II-1})$$

ou à partir des ΔG_f^0 des produits et des réactifs :

$$\Delta G^0 = \sum n G_f^0 (\text{produit}) - \sum m G_f^0 (\text{réactifs}) \quad (\text{Eq. II-6})$$

où m et n sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

II-2.4 L'influence de la température sur la fonction de Gibbs

Comme les ΔH et les ΔS varient peu avec la température, les variations de la fonction de Gibbs selon la température dépendent essentiellement du terme $-T\Delta S$. Aux températures relativement basses, le signe de ΔG est généralement déterminé par le signe de ΔH ; à mesure que la température augmente la contribution du terme $-T\Delta S$ devient de plus en plus importante et plusieurs situations peuvent se produire selon les signes respectifs de ΔH et de ΔS , comme l'indique la figure II-3. [88]

Si ΔH est négatif et si ΔS est positif, ΔG est toujours négatif : la réaction directe est spontanée, quelle que soit la température (situation 1). De la même manière, si ΔH est positif et si ΔS est négatif, ΔG est toujours positif : la réaction inverse est spontanée, quelle que soit la température (situation 4). Si, par contre, ΔH et ΔS sont tous deux positifs, ΔG est positif aux basses températures (réaction inverse spontanée), mais peut devenir négatif aux températures élevées (situation 3), auquel cas la réaction directe devient spontanée. Le sens de la réaction dépend des valeurs relatives de ΔH et de ΔS , de même que de la température. La même situation peut se produire quand ΔH et ΔS sont tous deux négatifs (situation 2). Le

tableau 2 récapitule ces situations. L'influence de la température sur le sens de la réaction a des conséquences importantes sur la fabrication de certains produits chimiques industriels.

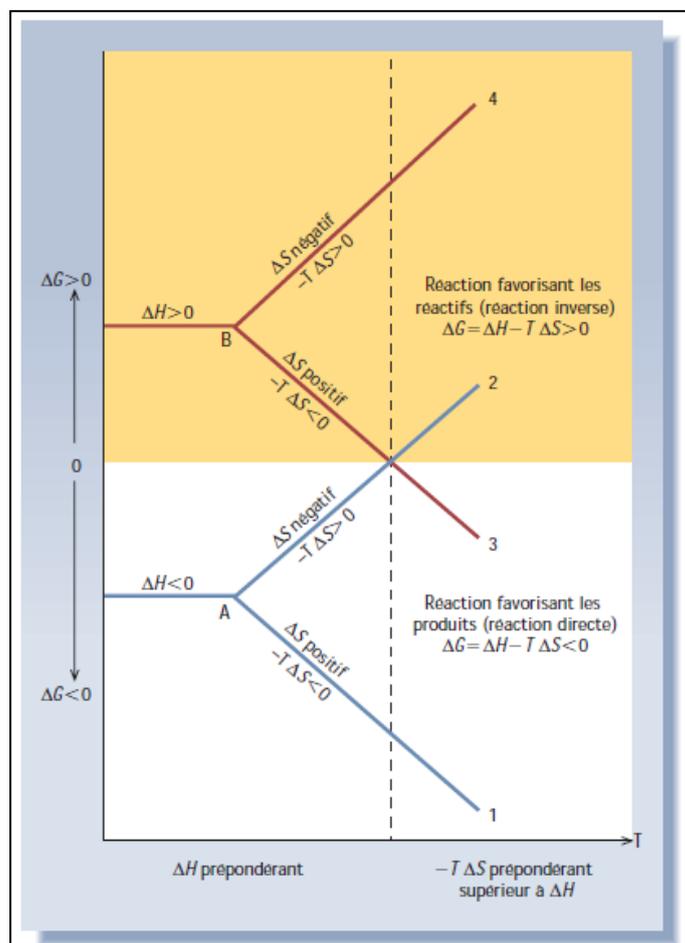


Figure II-3 : Illustration de l'influence relative des termes ΔH et ΔS sur la variation de la fonction de Gibbs, ΔG , d'une réaction en fonction de la température [89].

Tableau II-2 : Le sens des réactions

ΔH	ΔS	Sens de la réaction spontanée
< 0 (exothermique)	> 0 (moins ordonné)	Réaction directe.
< 0 (exothermique)	< 0 (plus ordonné)	Dépend des grandeurs relatives de ΔH et de ΔS de même que de la température ; réaction directe favorisée aux températures relativement basses.
> 0 (endothermique)	> 0 (moins ordonné)	Dépend des grandeurs relatives de ΔH et de ΔS de même que de la température ; réaction directe favorisée aux températures relativement basses.
> 0 (endothermique)	< 0 (plus ordonné)	Réaction inverse.

Chapitre III : Partie expérimentale

III-1 Purification de la silice

La silice (extraite d'ELAOUANA JJJEL, sable algérien) est utilisée comme matière première pour la production du silicium. La silice a d'abord été concassée et broyée pour réduire la taille des particules à 80-125 μm . Puisque la silice est la source majeure de contamination du silicium final, la poudre de silice a été lavée en utilisant de l'eau distillée et lessivée avec du HCl 0,1N et de l'éthanol pendant 15 minutes. Ceci a été suivi par un lavage avec 1 N d'acide HCl pendant 30 minutes. La silice a ensuite été rincée à l'eau bi-distillée jusqu'à ce qu'elle soit neutralisée et séchée à 105 ° C pendant 24 heures.

Afin de déterminer la structure cristalline, les propriétés physiques, la composition chimique et les niveaux d'impuretés de la silice obtenue, elle a été caractérisée par diffraction des rayons X et par spectrométrie de masse à décharge (GDMS). La surface spécifique de la silice purifiée a été déterminée en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). La morphologie et la taille des particules ont été observées par microscope électronique à balayage (MEB).

III-2 Synthèse du silicium

Les deux étapes principales du procédé complet consistent d'une part en une post-réduction, et d'autre part en une lixiviation et un raffinage des produits de réduction pour l'élimination des composés de Mg. Les deux produits de départ, Mg (pur à 99%, 100-150 mesh, Sigma Aldrich) et SiO_2 , ont été séchés, pesés et homogénéisés selon des proportions stoechiométriques. Le mélange a été compacté dans une matrice de 13 mm de diamètre par compression uniaxiale. L'échantillon a été placé par la suite dans un creuset.

La plupart des procédés d'élaboration de silicium utilisent des creusets en graphite (en général pour élaborer le silicium grâce au chauffage par induction) ou des creusets en quartz (en général pour des procédés de cristallisation où on cherche à éviter la contamination en

carbone). Le creuset en graphite présente l'intérêt d'être réutilisable plusieurs fois de suite, mais produit cependant du carbure de silicium (SiC) au contact avec le silicium. Le creuset en quartz est beaucoup plus fragile et souvent inutilisable après une ou deux expériences : sa température de fusion (1500°C) qui est inférieure à celle atteinte par le processus exothermique.

Dans cette recherche, un creuset en porcelaine a été utilisé car il est réfractaire et chimiquement inerte, un couvercle en alumine figure III-1.a. Cet assemblage a été introduit dans un creuset de graphite qui a été placé dans un tube en quartz. Deux bouchons de silicone

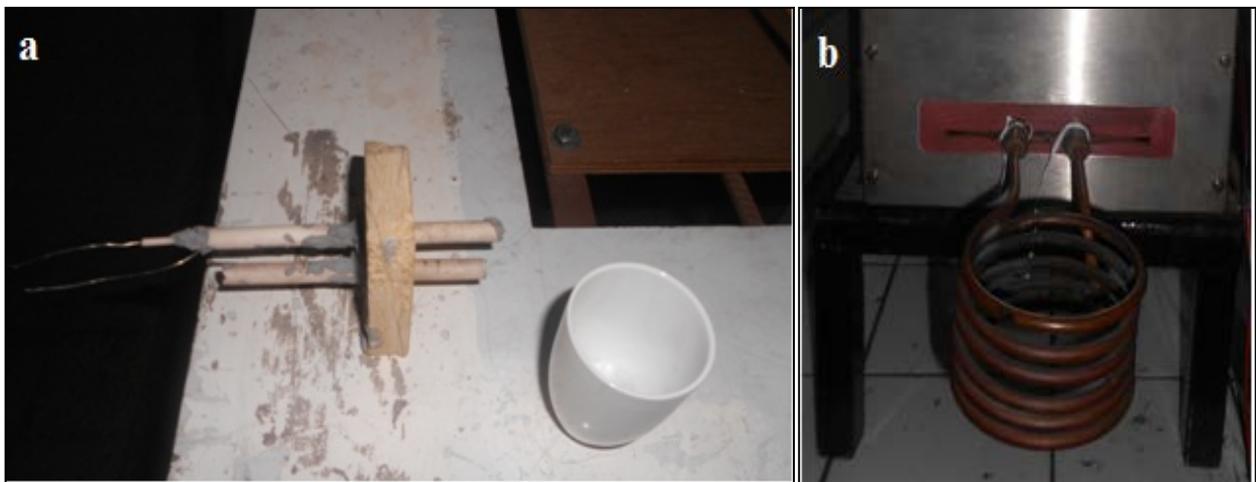


Figure III-1 : (a) creuset et couvercle en alumine, (b) inducteur

ont été insérés dans les deux extrémités du tube de quartz. Le bouchon supérieur et le couvercle en alumine ont été adaptés pour assurer l'entrée et la sortie du courant d'argon. Un schéma du procédé de fabrication est illustré sur la figure III-2. Le processus de combustion a été initié par un chauffage par induction dans une atmosphère d'argon, l'inducteur utilisé est illustré dans la figure III-1.b. La forme et la disposition de l'inducteur sont des paramètres importants des tests réalisés, car ils influent sur la distribution des lignes électromagnétique et de la température.

Un thermocouple a été inséré pour la mesure de la température, relié avec un système d'acquisition de données qui a enregistré en continu une courbe de température en fonction du

temps de la réaction, fournissant ainsi des informations sur le développement du processus de combustion. Le thermocouple est protégé par une gaine d'alumine afin d'éviter toute réaction avec la charge ou avec le graphite.

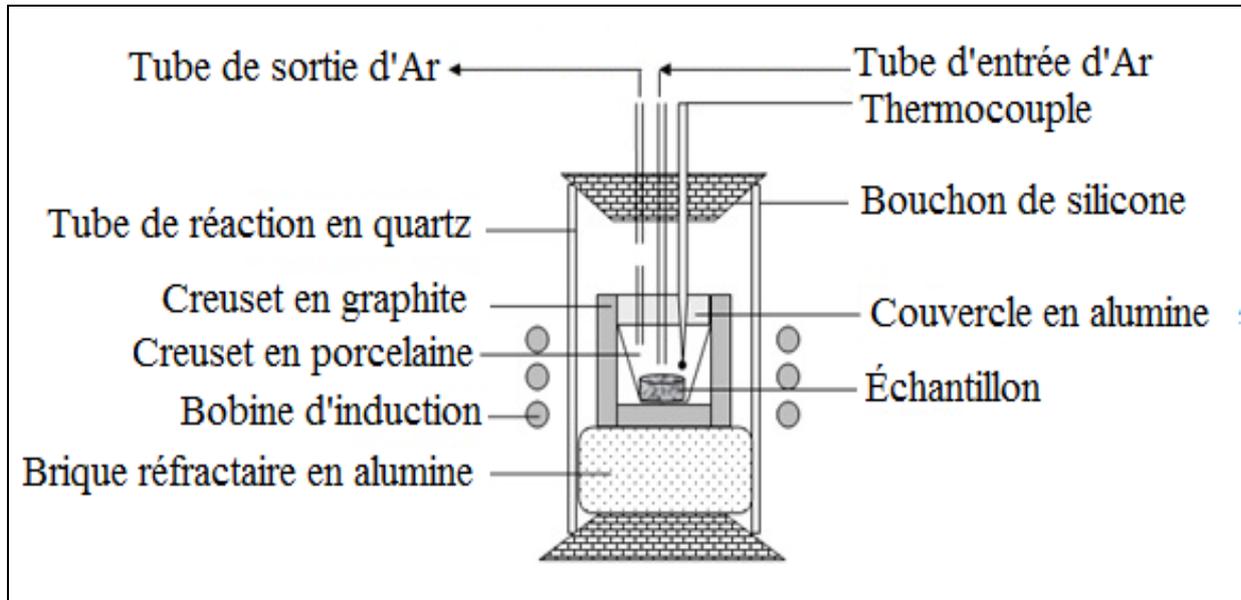


Figure III-2 : Illustration schématique du montage expérimental.

III-3 Variables expérimentales pour la réduction

Les variables expérimentales considérées dans cette étude sont la puissance du générateur HF et le rapport Mg / SiO_2 .

Les conditions expérimentales de réalisation de la réduction ont été optimisées sur la base de plusieurs niveaux de puissance, à 10%, 50%, 75% et 100%, l'influence du rapport Mg / SiO_2 a été appréciée selon les valeurs suivantes; 2: 1, 2,25: 1, 2,5: 1 et 2,75: 1.

Notre dispositif expérimental montré par la figure III-3 a été conçu au laboratoire de métallurgie des poudres (MDP).

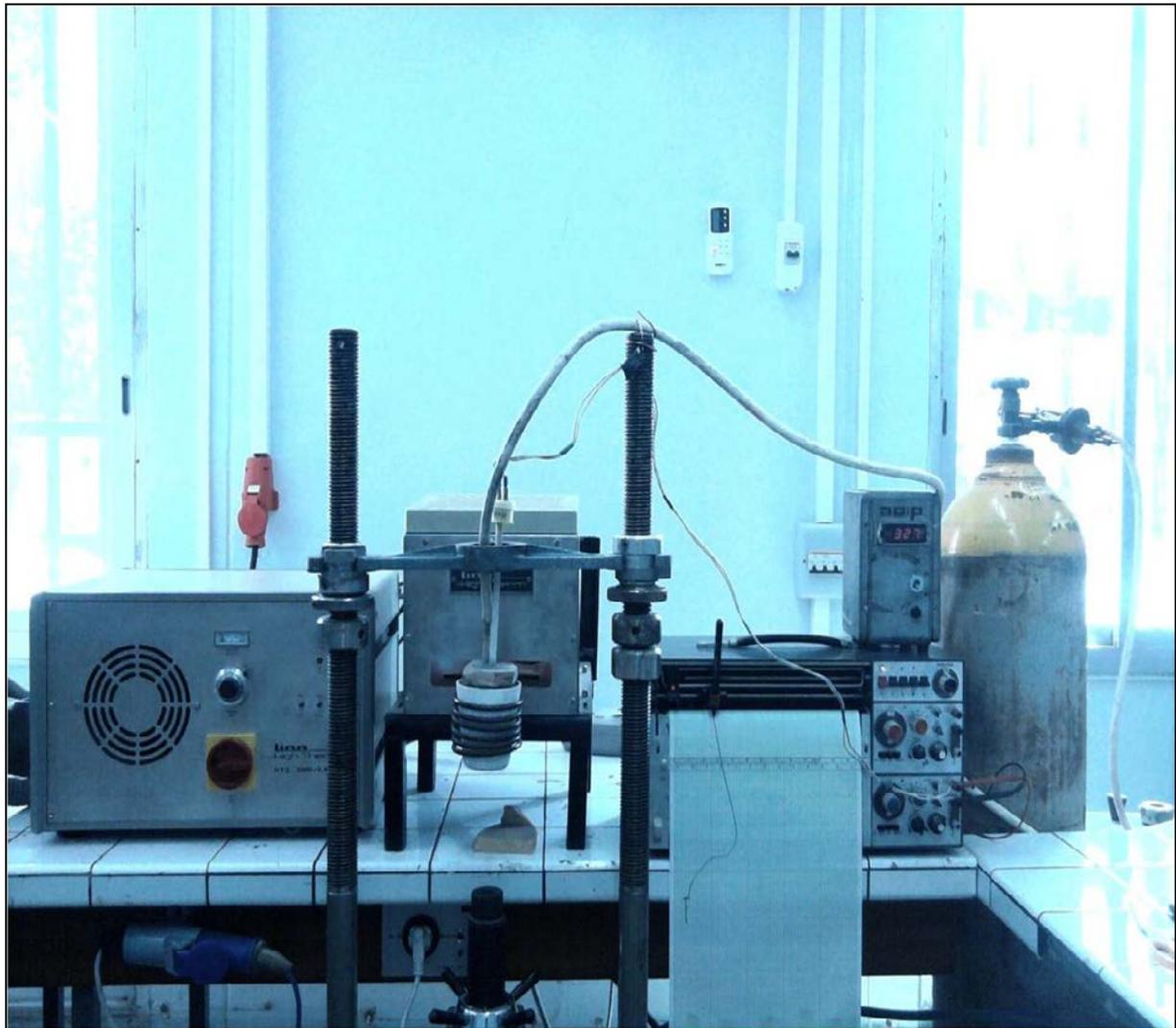
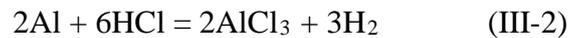
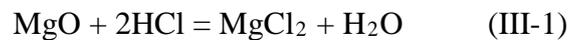


Figure III-3 : Vue d'ensemble de l'installation expérimentale (laboratoire de MDP).

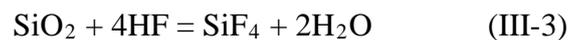
Pour augmenter la vitesse de dissolution dans les solutions acides lors de la lixiviation, le produit de combustion a été broyé pour obtenir une fine poudre brune en utilisant un mortier en agate. Avant de passer à l'étape de lixiviation et d'affinage du silicium, le produit de synthèse a été analysé par DRX afin d'identifier et de quantifier les différentes phases qui le constituent.

III-4 Lixiviation et purification des produits de réduction

Afin d'obtenir le silicium pur, le produit de réaction a été soumis à deux étapes successives de lixiviation en solution acide. Dans la première étape, un lavage avec 1 N de HCl à 60 °C pendant 60 minutes de lixiviation activée par une agitation magnétique continue a été utilisé pour éliminer MgO (en formant du chlorure soluble de magnésium MgCl₂) selon la réaction (III-1) et pour éliminer Al selon la réaction (III-2), le produit lessivé par HCl a été ensuite lavé soigneusement avec de l'eau bidistillée.



Dans la seconde étape de lavage, le produit humide obtenu après le lavage à l'HCl a été dissous dans un mélange de solution 1:9 de 4,8% d'acide fluorhydrique (HF) et de 25% acide acétique (CH₃COOH) à 70 °C pendant 1 h dans un bécher en téflon pour assurer la dissolution de SiO₂ non réduite selon la réaction (III-3):



La poudre de silicium récupérée, a été filtrée, rincée à plusieurs reprises avec de l'eau bidistillée, puis filtrée une dernière fois et séchée à 110 °C pendant 24 h. Le produit final a été fait l'objet d'investigations incluant l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), microscopie à balayage (MEB), la composition chimique et la pureté par GDMS.

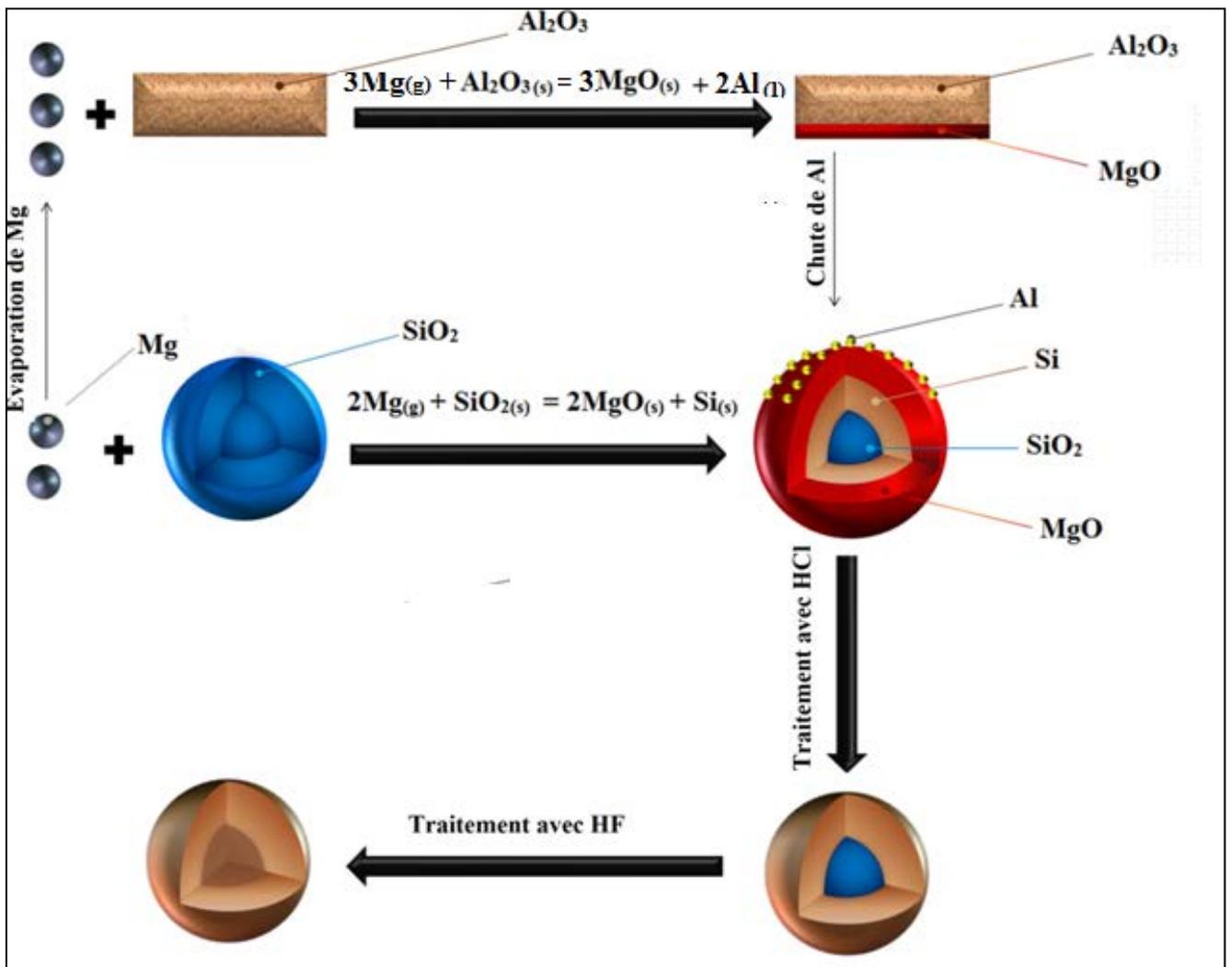


Figure III-4 : Illustration 3D du mécanisme proposé dans cette étude

III-5 Purification du produit final par voie métallurgique

Le processus de raffinage par des solvants est utilisé pour la purification de notre produit final. Cette technique est basée sur le fait que le silicium est allié avec un métal solvant; les impuretés sont alors rejetées dans une seconde phase qui a plus d'affinité pour ces impuretés. Ce qui conduit à l'élimination des impuretés.

Le zinc et le cobalt sont considérés comme les candidats d'alliages appropriés pour éliminer ces impuretés. Les propriétés de ces éléments qui en font de bons candidats pour le raffinage du solvant ont été brièvement discutées dans la partie qui suit.

III-5.1 Le zinc

Les propriétés qui sont censées faire du zinc un bon élément de dégazage sont énumérées ci-dessous:

- Le zinc présente une faible solubilité, dans le silicium solide, qui ne dépasse pas 2,8 ppm, à environ 1320°C (Tableau III-1) [89] ainsi qu'un coefficient de ségrégation très faible (1×10^{-5} [50,51]) (Tableau I-5, Fig. III-5).
- Le traitement d'affinage du solvant dans le système binaire Si-Zn peut être effectué à des températures plus basses (fig. III-6).
- Le système binaire a un eutectique simple sans composés intermétalliques, comme le montre le diagramme de phases Si-Zn, ce qui facilite la lixiviation du produit.
- Le zinc a une densité beaucoup plus élevée que celle du silicium ($7,14\text{g/cm}^3$, contre $2,33\text{ g/cm}^3$), permettant une séparation par gravité des deux phases produites.
- Le phosphore a une solubilité maximale dans le zinc à 420°C (Fig. III-7).
- Le phosphure du zinc et le borure de zinc sont plus stables que le phosphure et le borure du silicium.[90]

Elément	Solubilité (ppm)	Elément	Solubilité (ppm)	Elément	Solubilité (ppm)	Elément	Solubilité (ppm)
S	0.8	Au	17	Li	312	Sb	6001
Co	1.0	O	22	Al	384	P	26527
Fe	1.1	Cu	59	Ga	1977	As	97127
Mn	1.3	Bi	123	B	4437		
Zn	2.8	Ca	171	Sn	5335		

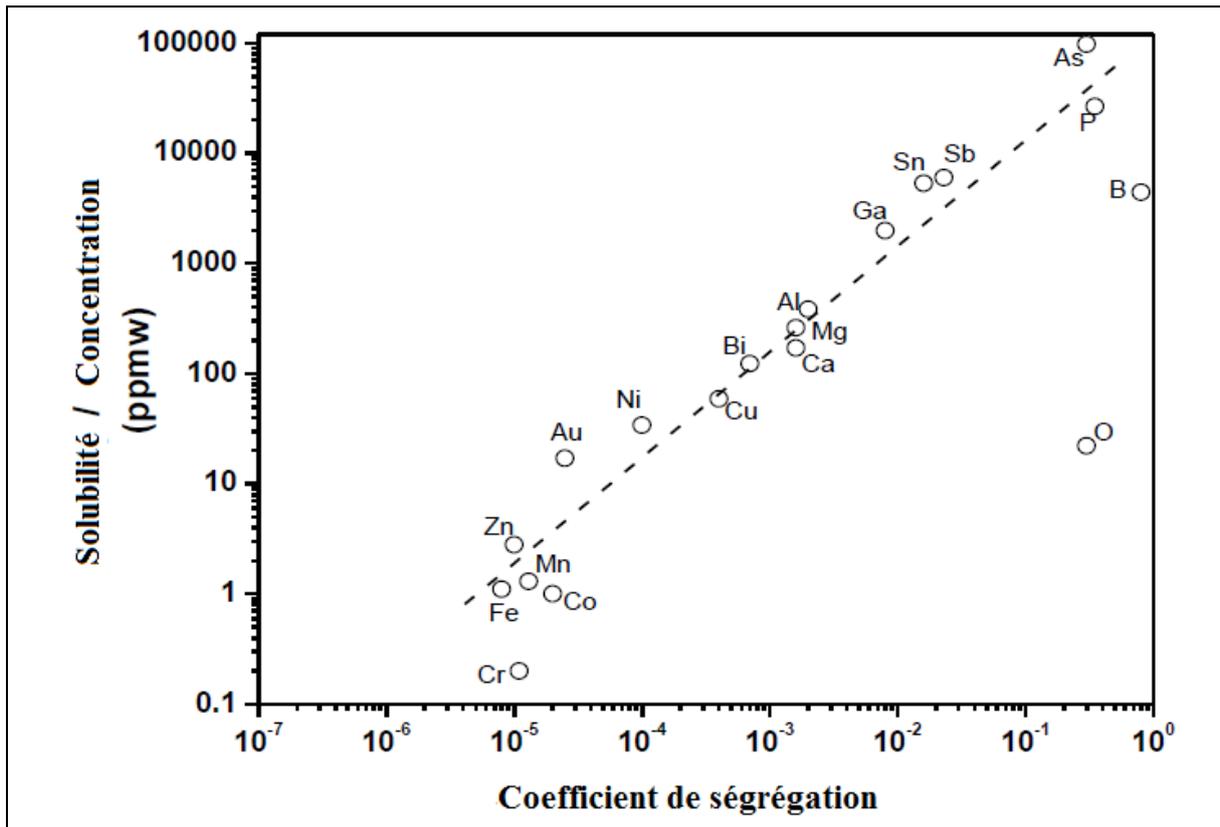


Figure III-5 Corrélation entre le coefficient de ségrégation et la solubilité solide des impuretés dans le MG-Si [90, 91-97]

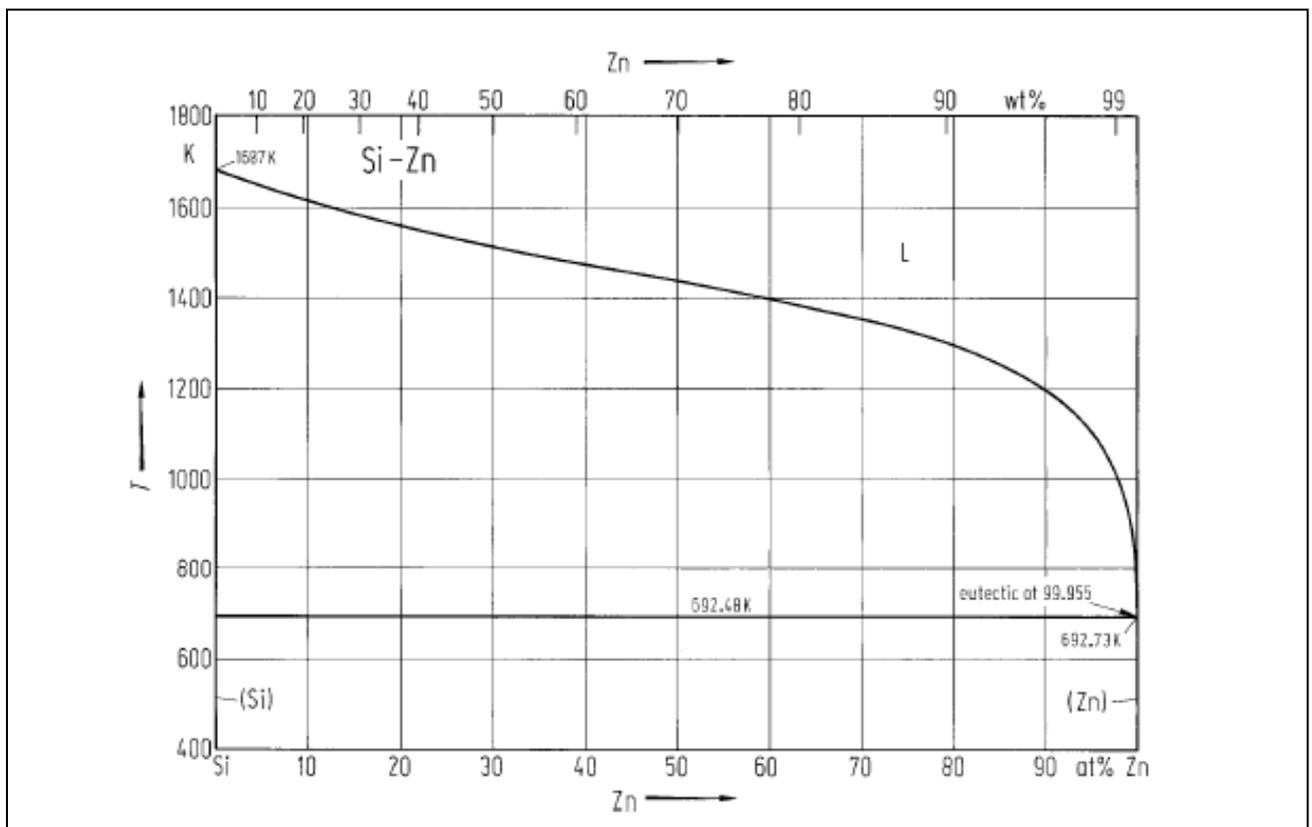


Figure III-6 Diagramme de phases Si-Zn [98]

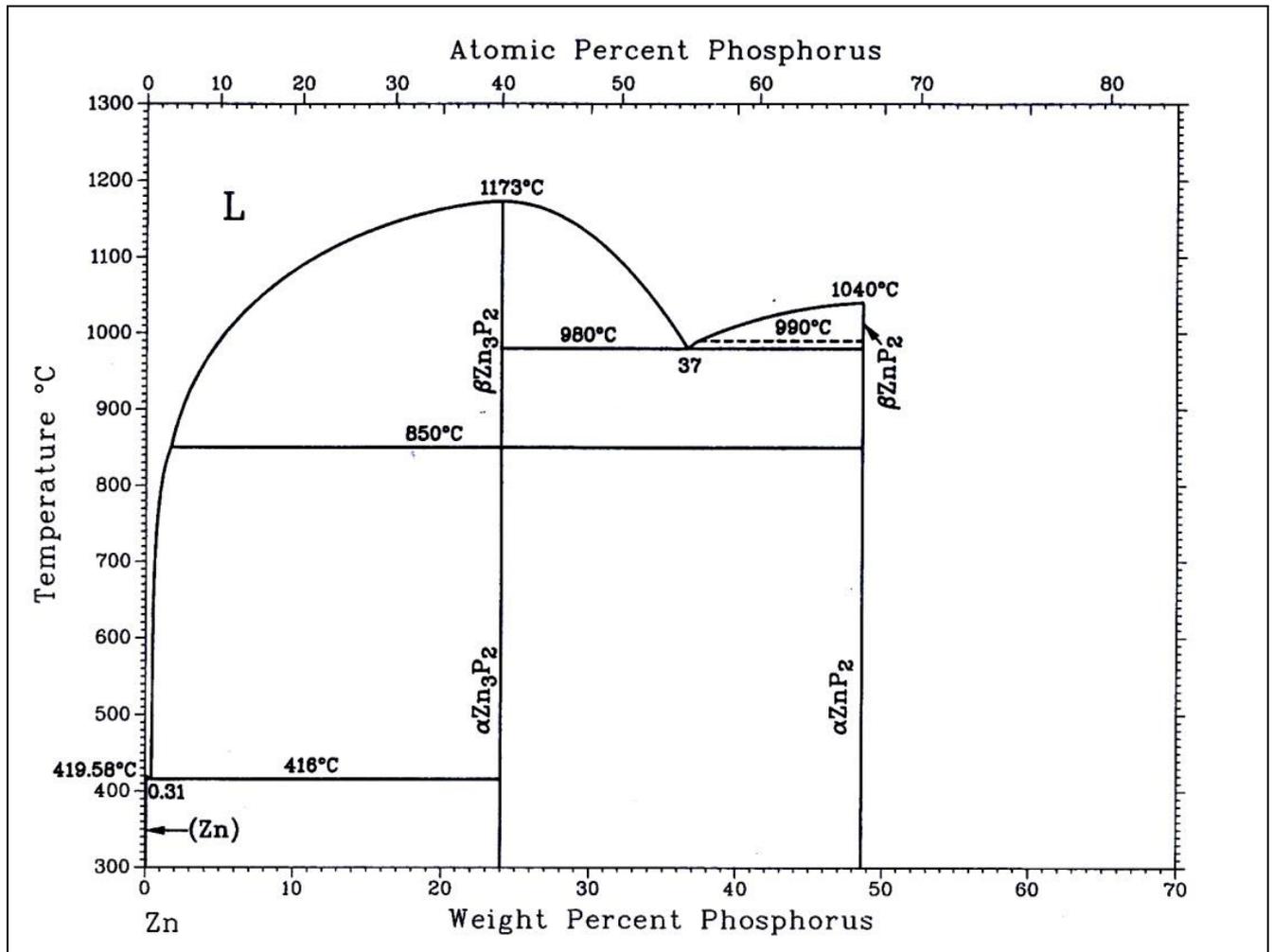


Figure III-7 Diagramme de phases Zn-P [98]

Préparation de l'alliage

Un alliage ayant la composition de 80% en poids de poudre de Zn (pureté de 99,99%) avec du Si a été préparé. Pour réaliser la fusion, un échantillon de 20 g de ce mélange a été placé dans un tube scellé sous vide. Ce tube a été introduit par la suite, dans un four tubulaire et chauffé à 1200°C avec une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'argon, avec un maintien de 2 heures pour homogénéiser le liquide une fois que la température a chuté à 300 °C de 5°C/min en dessous de la température eutectique du système binaire Zn-Si (Fig. III-6). L'échantillon a été refroidi sous atmosphère neutre jusqu'à la température ambiante. Le profil de chauffage de l'échantillon est illustré sur la figure III-8.

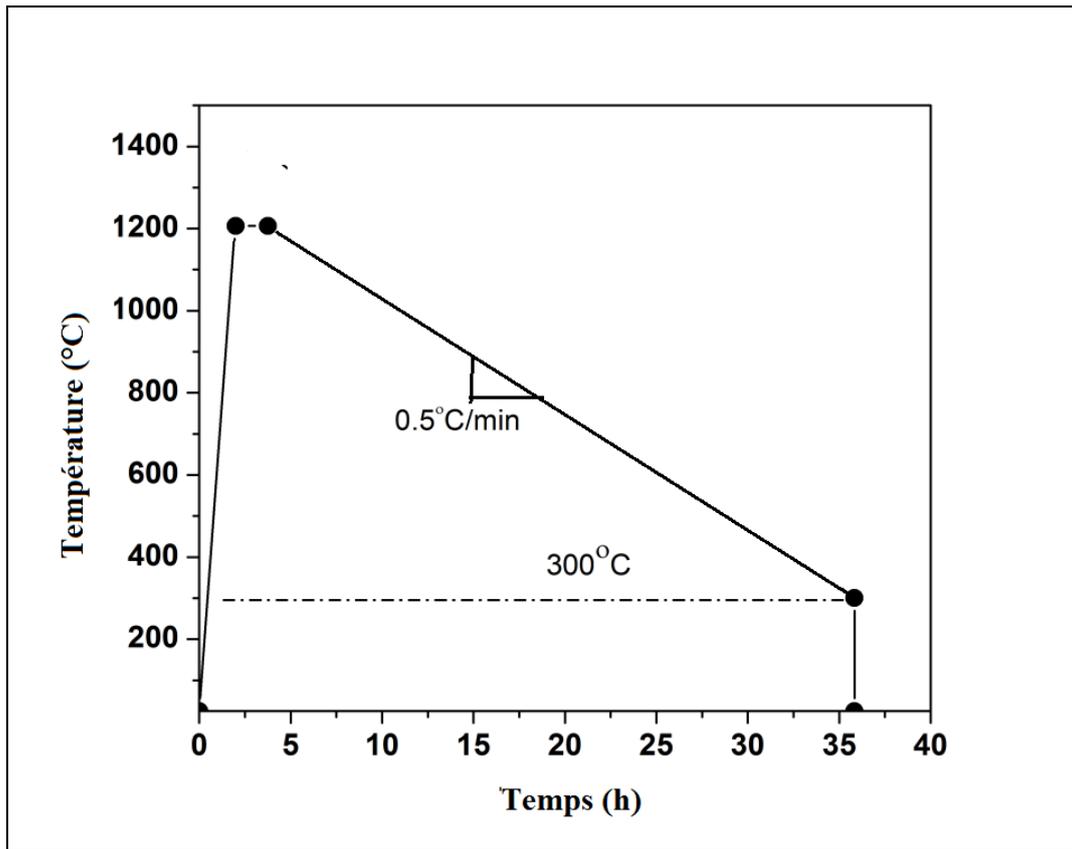


Figure III-8 : Profil température-temps d'alliage Si-Zn.

III-5.2 Le cobalt

Dans cette étude le cobalt a été choisi comme un élément solvant, les principales raisons justifiant ce choix sont les suivantes :

- sa faible solubilité maximale (1 ppm) à environ 1320°C [90] dans le silicium solide et un coefficient de ségrégation très bas (8×10^{-6} [50,51]) (Fig. III-5).
- sa grande affinité pour les impuretés, particulièrement le bore et le phosphore (comme il est montré sur le diagramme d'Ellingham Fig. III-9, le Phosphore et borure du Co sont plus stables que le Phosphore et borure du silicium).
- Co a une densité très élevée ($8,9 \text{ g/cm}^3$) en comparaison avec le Si ($2,33 \text{ g/cm}^3$), permettant une séparation par gravité des phases produites.
- Co_2B est ferromagnétique en dessous de 160°C, permettant aussi une séparation magnétique.

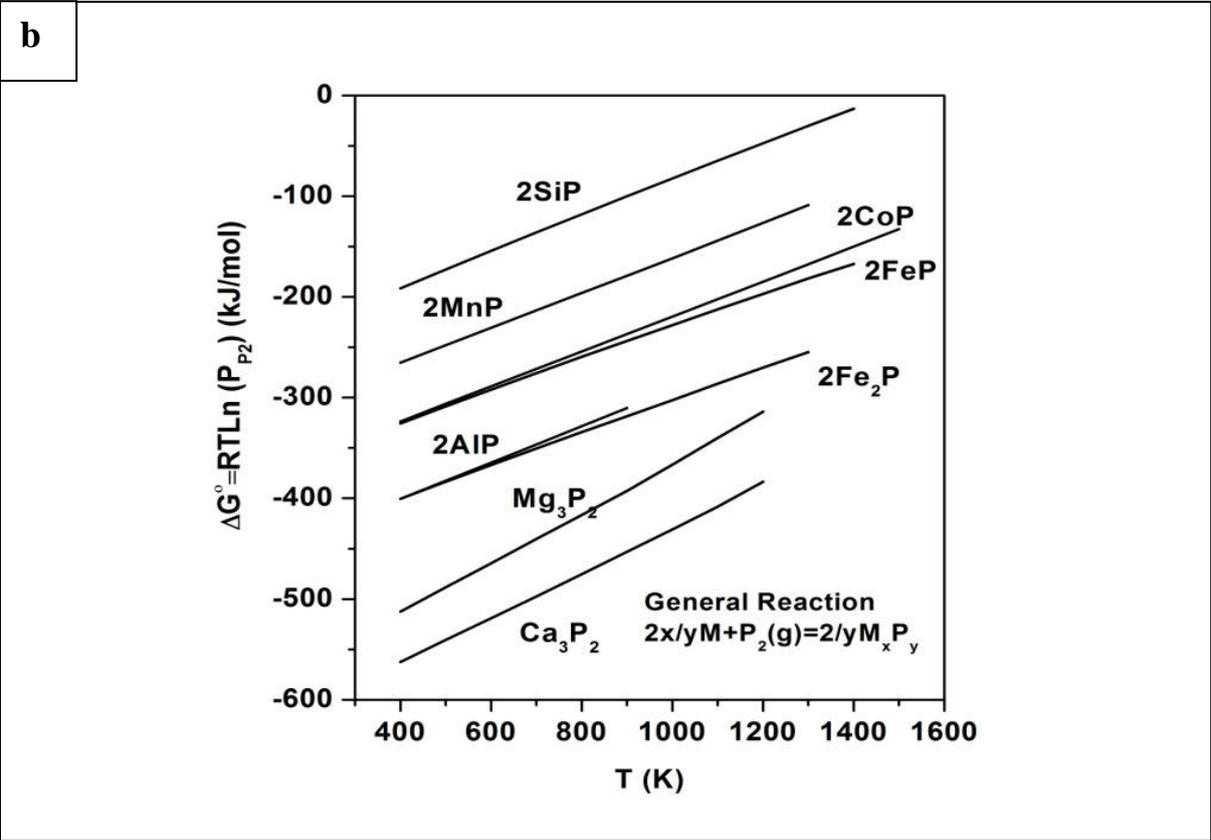
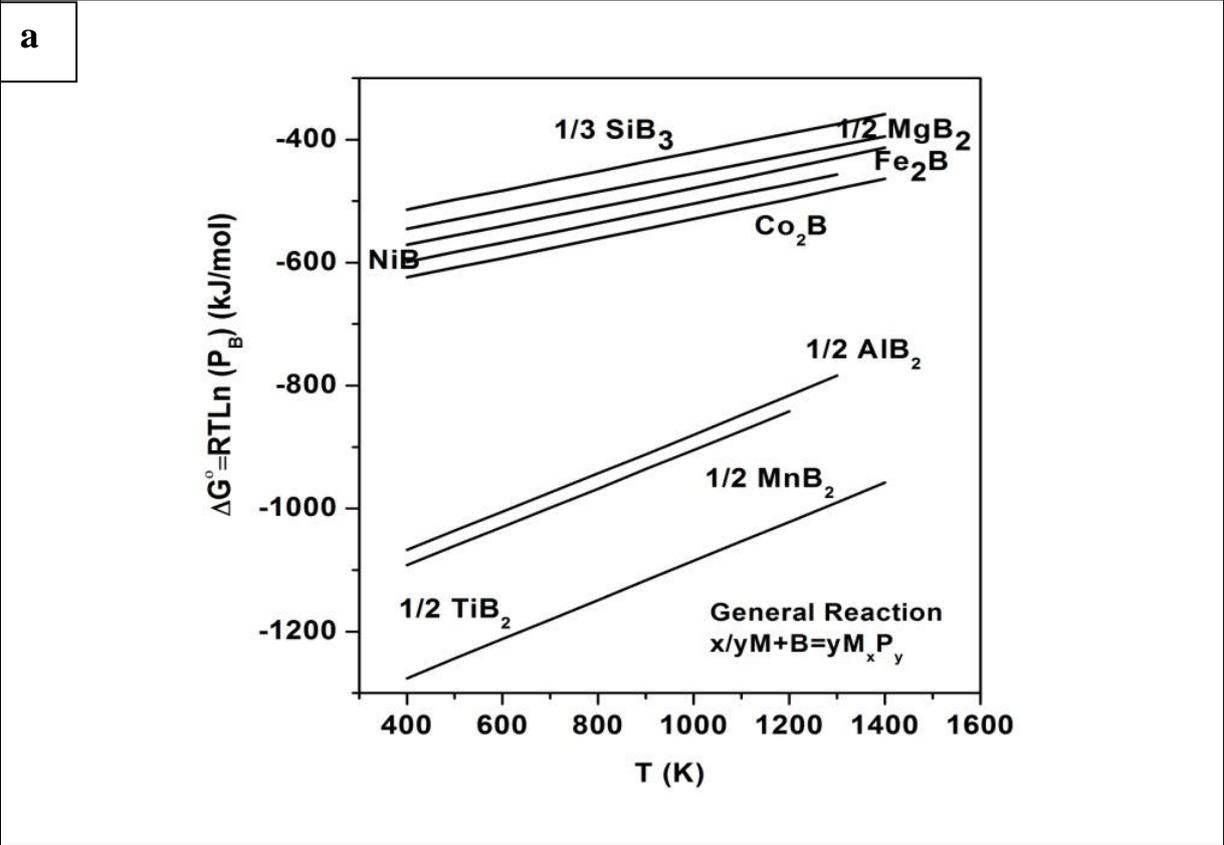


Figure III-9 : Diagrammes d’Ellingham de stabilité des borures (a) et phosphures (b) [99].

Préparation de l'alliage

20% en poids de poudre de Co (pureté de 99,99%, Sigma- Aldrich) ont été ajouté à 80% en poids de poudre de Si. Le mélange homogène a été placé dans un tube en quartz scellé sous vide. Ce tube a été ensuite introduit verticalement dans un four à moufle, puis chauffé à 1450°C avec une vitesse de 10°C/min dans une atmosphère d'argon, puis maintenu pendant 3 heures pour homogénéiser le liquide une fois que la température a chuté à 900°C de 5°C/min en dessous de la température eutectique du système binaire Co-Si (figure III-10). L'échantillon a été refroidi sous atmosphère neutre.

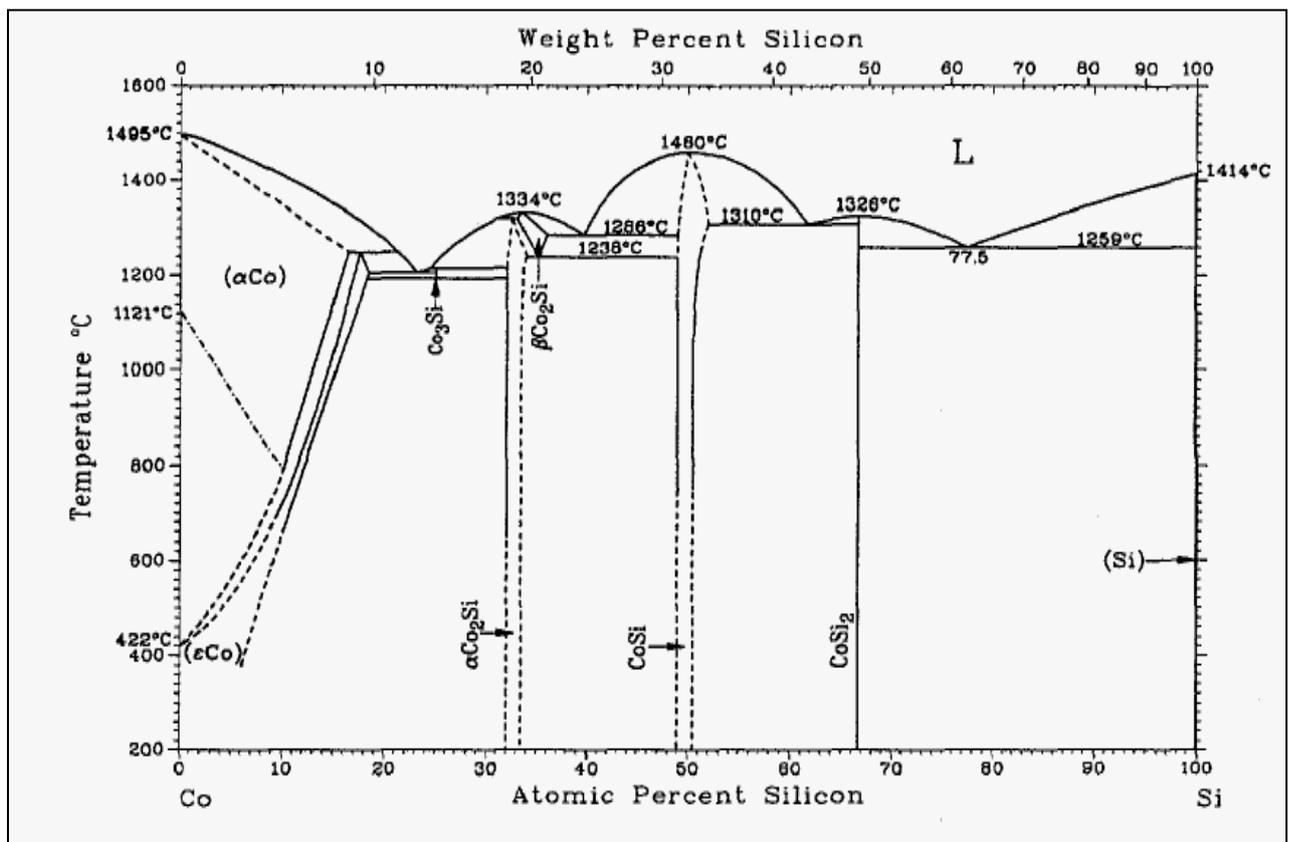


Figure III-10 Diagramme de phases Co-Si [98].

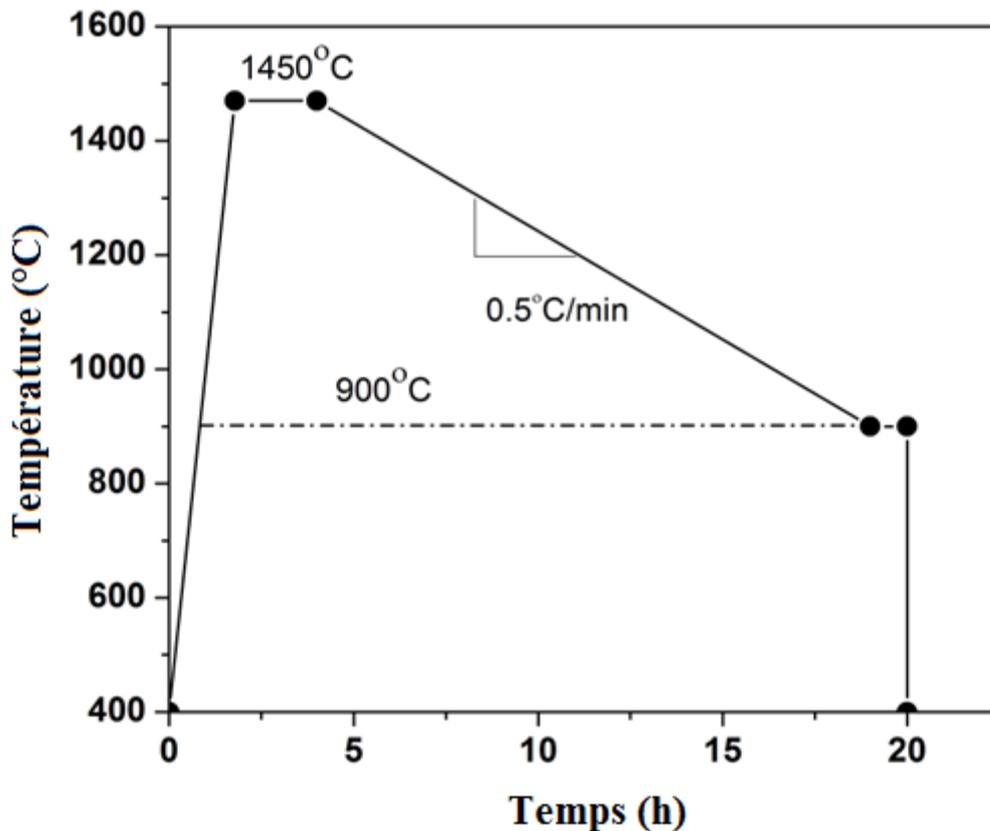


Figure III-11 : Cycle thermique de l'alliage Co-Si.

III-6 Caractérisation des matériaux

III-6.1 L'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour déterminer la température minimale requise pour amorcer la réaction de combustion, un mélange de 50 mg de magnésium et de silice a été chauffé jusqu'à 1150 °C avec une vitesse uniforme de 10 °C/min, sous courant d'argon dans un analyseur calorimétrique différentiel (DSC NETZSCH).

III-6.2 Surface spécifique

L'instrument utilisé pour mesurer la surface spécifique de la silice était un analyseur de surface spécifique disponible au niveau de l'unité Eris du laboratoire de caractérisation

physicochimique à Batna. Les mesures sont effectuées en trois étapes: dégazage, détermination de l'espace libre et génération d'une isotherme. L'hélium a été utilisé comme gaz de remblayage pour déterminer la surface spécifique (SS) et l'espace libre de l'échantillon. Le gaz adsorbé est l'azote. Le dégazage a été effectué à 120 °C pendant 1 heure à moins de 0,1 mm Hg. La surface a été déterminée en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) à 5 points, et la distribution de la taille des pores en utilisant la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Le dégazage a pour but d'éliminer les impuretés volatiles telles que l'humidité de la surface de l'échantillon avant l'analyse. L'échantillon et le support ont ensuite été pesés et le résultat a été soustrait de la masse du support pour obtenir la masse de l'échantillon. À ce stade, l'analyse a commencé, la première étape étant le calcul de l'espace libre. Une courbe du volume d'hélium injecté en fonction de la pression donnera une pente équivalente à l'espace libre du tube d'échantillon par unité de pression d'échantillon, c'est-à-dire la correction d'espace libre. La dernière étape de l'analyse est la création de l'isotherme d'adsorption. Cela implique une mesure similaire à celle utilisée dans le calcul de la correction de l'espace libre; Cependant, l'azote est utilisé plutôt que l'hélium. Une fois le volume de gaz injecté trouvé, l'espace libre déterminé auparavant on soustrait de cette valeur pour obtenir le volume de gaz adsorbé par l'échantillon. La pression est mesurée chaque fois que de l'azote est injecté, comme précédemment, pour un nombre spécifié de points de données. Le tracé résultant - appelé isotherme d'adsorption - donne la quantité de gaz adsorbé capable de se condenser sur l'échantillon à une pression et une température constantes [100].

Afin de calculer la surface spécifique, la méthode BET est utilisée. Ce calcul ne nécessite que la première partie de la parcelle (le Coulter SA 3100 mesure du vide proche à $0,2 P_S / P_0$, où P_S est la pression de l'échantillon et P_0 est la pression de saturation), et suppose que seule une monocouche uniforme de molécules d'azote adsorbe à la surface de l'échantillon en cours d'analyse. La forme linéaire de la fonction BET [101] est exprimée comme suit:

$$\frac{P_S}{V_A(P_0 - P_S)} = \frac{1}{C V_M} + \left(\frac{C-1}{C V_M}\right) \frac{P_S}{P_0} \quad (\text{Eq. III-1})$$

où V_A est le volume d'azote adsorbé, V_M est le volume de la monocouche et C est une constante liée à l'enthalpie d'adsorption. Les paramètres V_M et C sont inconnus, mais sont déterminés en traçant $P_S / [V_A (P_0 - P_S)]$ par rapport à P_S / P_0 et en déterminant la pente et l'ordonnée à l'origine. La pente doit être égale à $(C-1) / (C V_M)$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1 / C V_M$. Cela produit deux équations avec deux inconnues, qui peuvent ensuite être résolues. La surface totale de l'échantillon, SS , est ensuite calculée en utilisant l'équation suivante:

$$SS = \frac{V_M N_A A_M}{V_G} \quad (\text{Eq. III-2})$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, A_M est la surface en coupe transversale d'une molécule d'azote, et V_G est le volume d'une mole d'un gaz idéal [100].

III-6.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction des rayons X de la silice purifiée et les spectres de diffraction des rayons X des produits de combustion ont été prélevés à l'aide d'une radiographie diffractomètre (DRX, D8-Advance, BRUKER) en utilisant une anticathode en Cu $K\alpha$ avec $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$. La tension et le courant de fonctionnement sont respectivement de 40 et 40 mA. Les balayages ont été effectués sur une plage angulaire de 2θ de 10° à 90° pour la silice et de 20° à 90° avec une vitesse de 1 degré par minute. Les profils DRX obtenus ont été utilisés pour la détermination qualitative et quantitative (affinement de Rietveld) des phases existantes dans l'échantillon.



Figure III-12 : Diffractomètre à rayons X.

III-5.3.1 Identification de phase à partir du profil DRX

L'identification de phase est l'application la plus importante de la diffraction des rayons X sur la poudre du produit de combustion. L'identification est réalisée par comparaison du modèle mesuré avec les entrées dans les bases de données de référence en utilisant un algorithme de recherche-correspondance. Ceci est également connu comme l'analyse de phase qualitative.

Dans cette étude, HighScore est le logiciel idéal pour l'identification de phase. Il est un logiciel puissant qui permet une recherche de pointe et une identification de phase facile, même dans des mélanges de phases complexes, le traitement de modèle, l'ajustement de profil et plus.

Le progiciel contient de nombreuses fonctions de support pour afficher, manipuler et évaluer nos données de diffraction, il permet la recherche simultanée dans plusieurs bases de données

de référence et offre de nombreuses options pour l'automatisation et la création de rapports. L'analyse de groupe pour grouper des échantillons avec une composition de phase similaire est également supportée. HighScore peut gérer tous les formats de données PANalytical DRX et en plus la plupart des modèles de diffraction d'autres fournisseurs.

III-5.3.2 Quantification des rayons X (QDRX)

Les spectres des produits de combustion avant lixiviation ont été analysés pour donner la quantité de chaque phase détectée par DXR. L'analyse quantitative a été traitée par l'analyse Rietveld des pics DXR [102], en utilisant le logiciel d'analyse de structure TOPAS version 4.2 (Bruker, Allemagne) qui est la dernière génération de logiciels Rietveld.

III-5.3.2.1 – Logiciel d'analyse des modèles « TOPAS »

TOPAS a été lancé en 1999 avec son approche des paramètres fondamentaux. Les fonctions-clé TOPAS pour le succès consistaient à surmonter les défis intrinsèques de la méthode Rietveld:

- Oublier les « séquences d'activation des paramètres » dans la stratégie de perfectionnement
- Rend les fonctions de profils analytiques inadaptées redondantes
- Ajustement stable, rapide et précis, même avec des paramètres de démarrage imprécis

Par conséquent, TOPAS définit la dernière génération de logiciels d'analyse de modèles. Avec une base d'utilisateurs d'env. 3000, il représente la norme l'analyse Rietveld.

III-5.3.2.2 Méthode de Rietveld :

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner.

La méthode Rietveld consiste, à partir de la structure cristallographique des phases (on connaît les "coefficients de réflexion" des atomes pour les rayons X ainsi que l'emplacement de chaque atome dans la maille), à simuler le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. On ajuste alors les concentrations pour se rapprocher du diffractogramme mesuré. La méthode Rietveld permet de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative (orientation préférentielle).

Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit :

$$M = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{Eq. III-3})$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée, w_i est le poids associé l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par moindres carrés, w_i est pris égal à $\frac{1}{Y_{ci}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \quad (\text{Eq. III-4})$$

Pour toutes les phases de l'échantillon

Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point i

avec

Y_{bi} intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$

S facteur d'échelle

$J\Phi_k$ facteur de multiplicité de la k^{ième} réflexion

$Lp\Phi_k$ facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité

$O\Phi_k$ fonction d'orientation préférentielle

A facteur d'absorption

$|F_{\phi k}|$ facteur de structure

$\Omega_{i\phi k}$ fonction de profil des pics

La fonction $\Omega_{i\phi k}$ rendant compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne pure et d'une Gaussienne pure (qui sera corrigée pour l'asymétrie des pics), tandis que le fond continu est décrit par une fonction polynomiale. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la demi largeur à mi-hauteur HWHM et le paramètre de mélange

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{Eq. III-5})$$

$$PV(2\theta_i) = \eta L(2\theta_i) + (1 - \eta)G(2\theta_i) \quad (\text{Eq. III-6})$$

Les premiers paramètres U, V, et W, liées à l'instrumentation sont ajustables, tout comme le paramètre de mélange.

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld procèdent par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées. L'évolution d'un affinement ainsi que l'estimation de la qualité de ce dernier peuvent se faire par différents facteurs de confiance R_p , R_{wp} , GoF et R_{exp} .

On utilise fréquemment le facteur de profil pour rendre compte de la qualité de l'affinement :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad (\text{Eq. III-7})$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k} \quad (\text{Eq. III-8})$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le "Goodness of Fit" (GoF) : χ^2 c'est le rapport du facteur résiduel au facteur espéré. Sa limite attendue vaut 1.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{Eq. III-9})$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. III-10})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i Y_i^2 (N-P) (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. III-11})$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme (le nombre d'observations) et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement.

Ces facteurs sont très utiles lors de l'affinement pour limiter au maximum les erreurs, et peut caractériser la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, de la position et de la surface des pics.

Le travail de Rietveld a ouvert la voie pour extraire des informations détaillées sur la structure cristalline de la diffraction sur poudre en utilisant des données de neutres et de rayons X. Aujourd'hui, la méthode Rietveld n'est pas uniquement employée pour l'analyse des structures, mais également pour la quantification des mélanges multi-phases et la détermination de la microstructure de la cristallite qui couvre la taille et la contrainte.

III-6.4 Analyse de la composition chimique.

Les poudres de la silice purifiée et le silicium ont été analysés par spectromètre de masse à décharge lumineuse «glow discharge mass Spectrometer » (GDMS, VG 9000) au niveau du laboratoire de procédés et matériaux solaires (Département de la technologie solaire, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, France). Dans la technique de mesure GDMS, c'est l'échantillon à analyser qui forme la cathode pour la décharge plasma (Fig. III-12). Généralement, de l'argon est utilisé comme gaz plasmagène. Les ions positifs d'argon créés par la décharge plasma sont ensuite accélérés sur l'échantillon et viennent éroder la surface à analyser. Les espèces pulvérisées quittent la surface de l'échantillon et sont donc transportées dans le plasma où elles s'ionisent. Les ions sont ensuite envoyés dans un spectromètre de masse où ils sont séparés et détectés. Cette technique de mesure permet alors de connaître la composition chimique de la poudre de la silice traitée et de silicium final. Des concentrations en Fe jusqu'à 0.05 ppmw et des concentrations en Cr jusqu'à 0.005 ppmw peuvent alors être détectées. Il est à noter que cette technique de caractérisation conduit à une

mesure globale des concentrations d'atomes et ne renseigne pas sur leur activité électrique potentielle (inactif, dopant, centre recombinant, précipité, etc...).

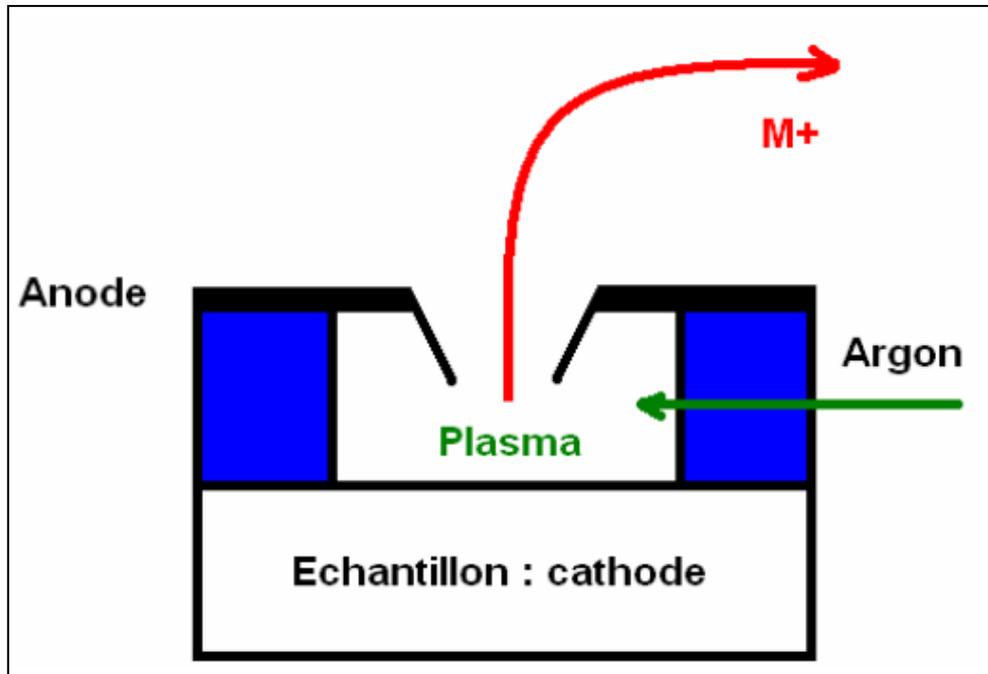


Figure III-13 : Schéma de principe de l'analyse GDMS.

III-6.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des micrographies en haute résolution des échantillons de la silice traitée, du produit de combustion avant lixiviation et de produit final (Si après lavage chimique) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, Philips XL30), en utilisant le principe des interactions électrons-matière pour examiner La morphologie de la poudre et la taille des particules. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires collecté après bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains et d'évaluer qualitativement la présence de porosité.

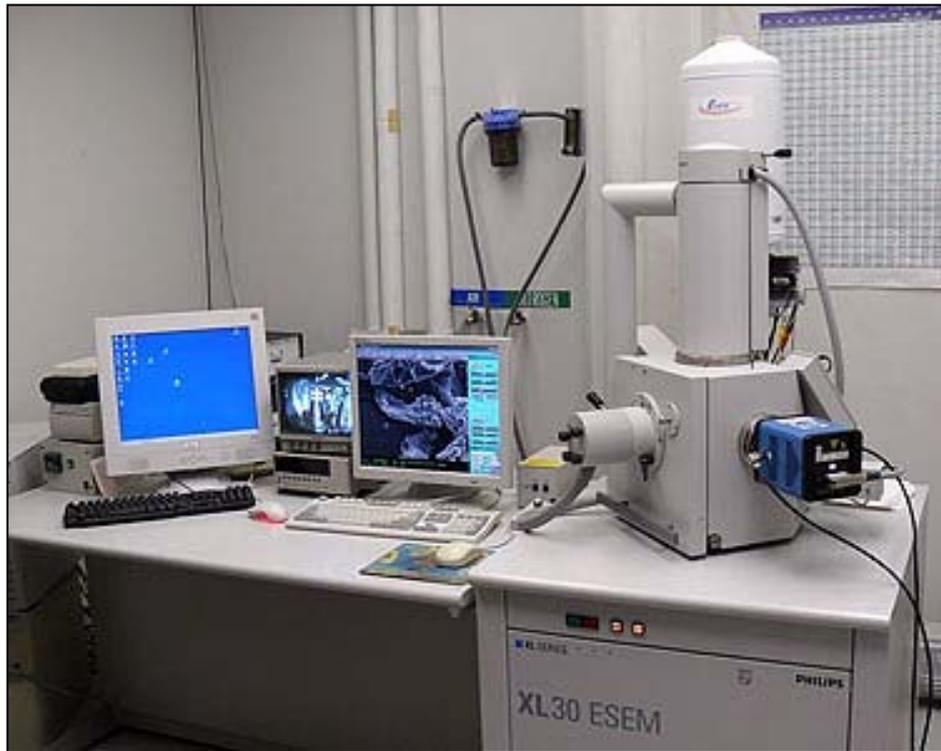


Figure III-14: Vue d'ensemble du MEB XL30.

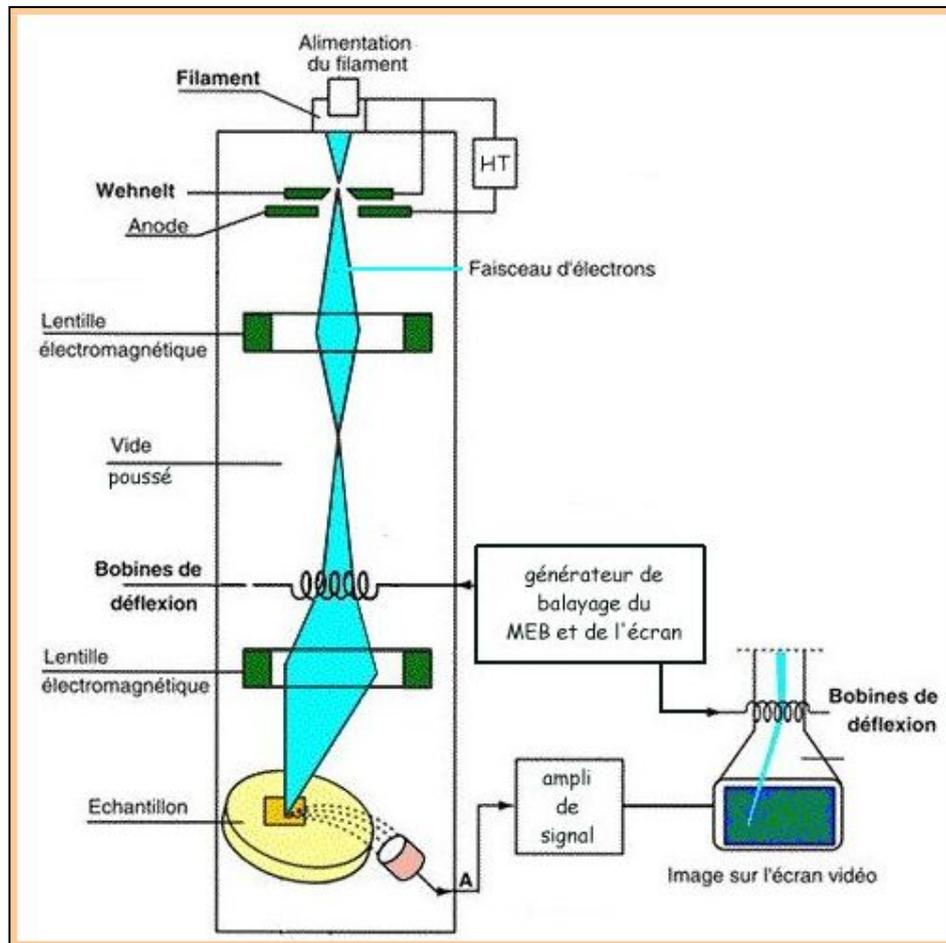


Figure III-15: Schéma du principe de fonctionnement du MEB

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-1 Calcul thermodynamique des énergies de Gibbs des réactions

Les calculs ont été effectués en utilisant les données thermodynamiques initiales [103, 104] répertoriées dans le tableau IV-1. Substituer ΔH^0 et ΔS^0 dans l'équation de Gibbs-Helmholtz pour obtenir les formules présentées dans le tableau IV-2.

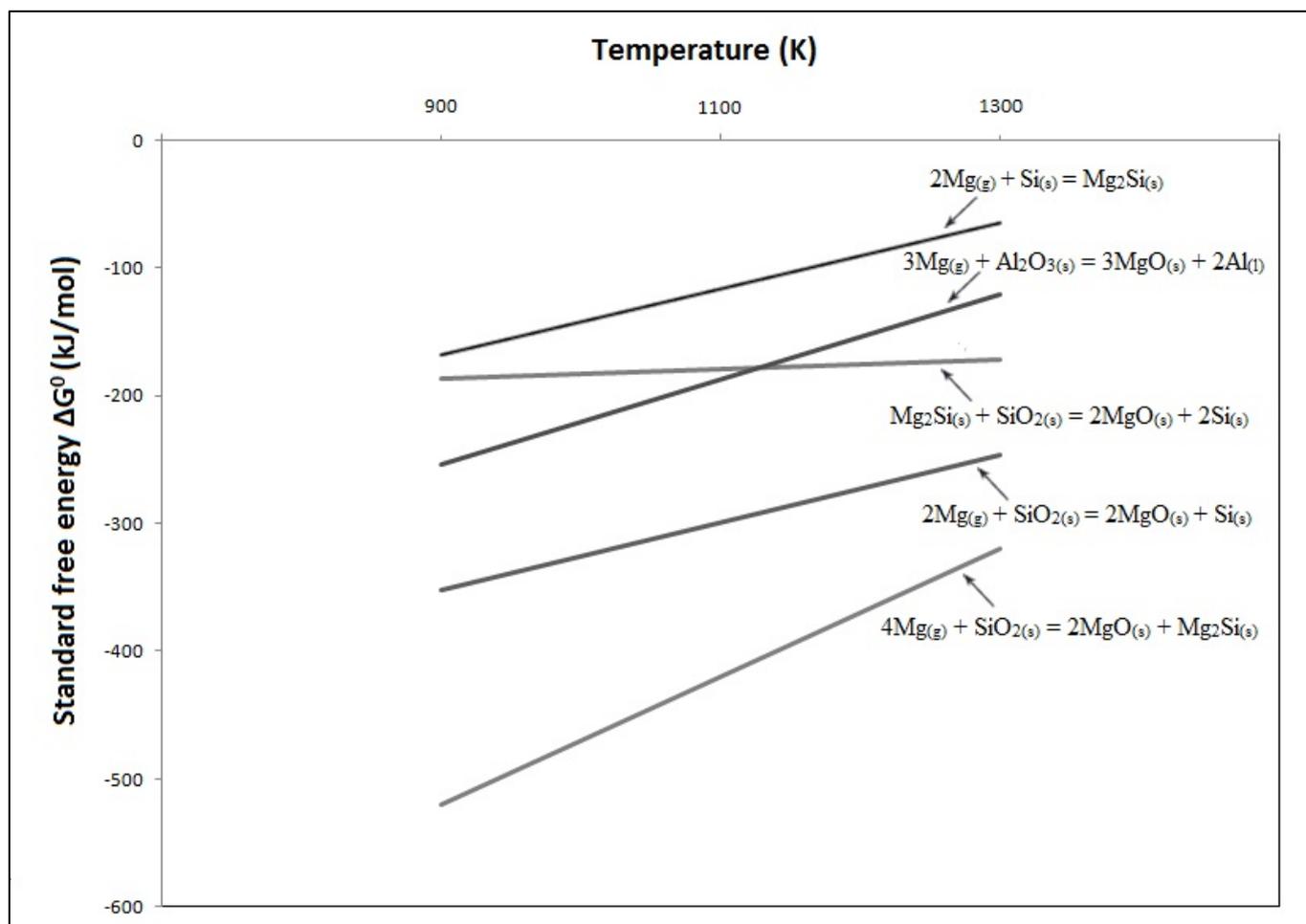
Tableau IV-1: Données thermodynamique standards [103, 104]

Substance	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Mg(g)	150.20	148.50
Si(s)	0	18.80
Al(l)	10.56	39.55
SiO ₂ (s)	-910.86	41.84
MgO(s)	-601.24	26.85
Mg ₂ Si(s)	-77.80	81.60
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.69	50.92
MgAl ₂ O ₄	-2299	89

Tableau IV-2: l'énergie libre standard calculée

Réaction	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	ΔG^0 (kJmol ⁻¹) à 900k
SiO ₂ (s) + 2Mg(g) = 2MgO(s) + Si(s)	-592.02 + 0.266T	-352.314
SiO ₂ (s) + 4Mg(g) = 2MgO(s) + Mg ₂ Si(s)	-970.22 + 0.500T	-519.734
Mg ₂ Si(s) + SiO ₂ (s) = 2MgO(s) + 2Si(s)	-213.83 + 0.0327T	-186.83
Si(s) + 2Mg(g) = Mg ₂ Si(s)	-378.20 + 0.2410T	-167.6
3Mg(g) + Al ₂ O ₃ (s) = 3MgO(s) + 2Al(l)	-557.51 + 0.336T	-254.417
2Mg(g) + Al ₂ O ₃ (s) + SiO ₂ (s) = MgO(s) + MgAl ₂ O ₄ (s) + Si(s)	-614.09 + 0.255T	-384.59

Les calculs thermodynamiques nous ont permis de tracer les courbes de la figure IV-1. Selon cette figure, Mg est favorise la réduction de la silice (SiO_2) en raison de l'énergie libre standard la plus négative. Lorsqu'il n'y a plus de silice, Mg (gaz) favorise la réduction de Al_2O_3 (réaction II-2) en respectant l'ordre décroissant de négativité, par conséquent, il n'y a pas de possibilité de formation de Mg_2Si dans ces conditions thermodynamiques. À la suite de l'analyse thermodynamique, le processus est exothermique et se déroule spontanément.



IV-2 Caractéristiques de la silice préparée

Les impuretés présentes dans la silice sont la principale source de contamination du silicium, le niveau de pureté de la silice est un facteur significatif qui influence fortement sur la qualité du silicium. L'analyse chimique de la silice purifiée présentée dans le tableau IV-3 montre qu'elle a un excellent niveau de pureté de 99,87%, et montre surtout de faibles niveaux de B avec plusieurs autres impuretés.

Le diagramme DXR de la silice purifiée est montré sur la figure IV-2. Cela correspond au diagramme de diffraction caractéristique de la silice cristalline; tous les pics ont été identifiés en tant que quartz en comparaison avec le modèle ICDD #46-1045.

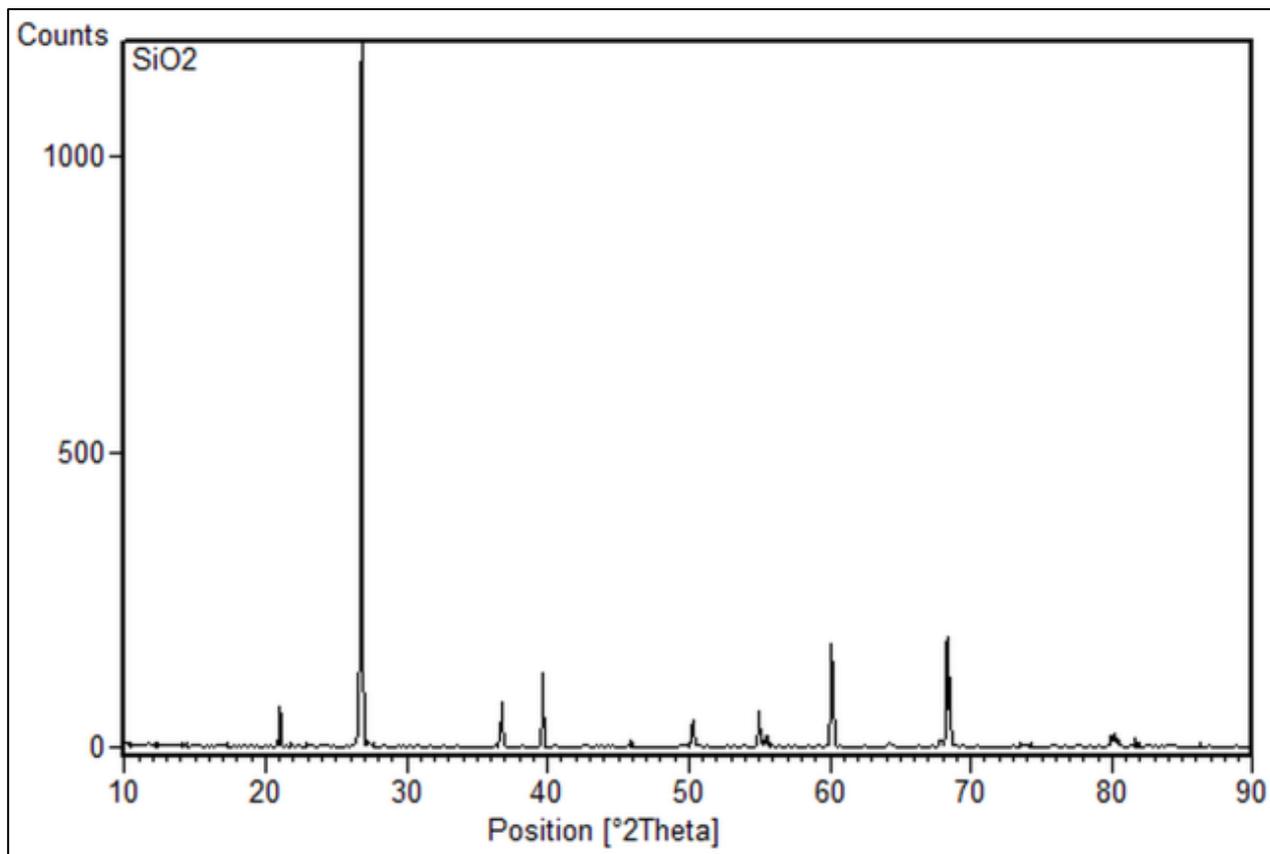


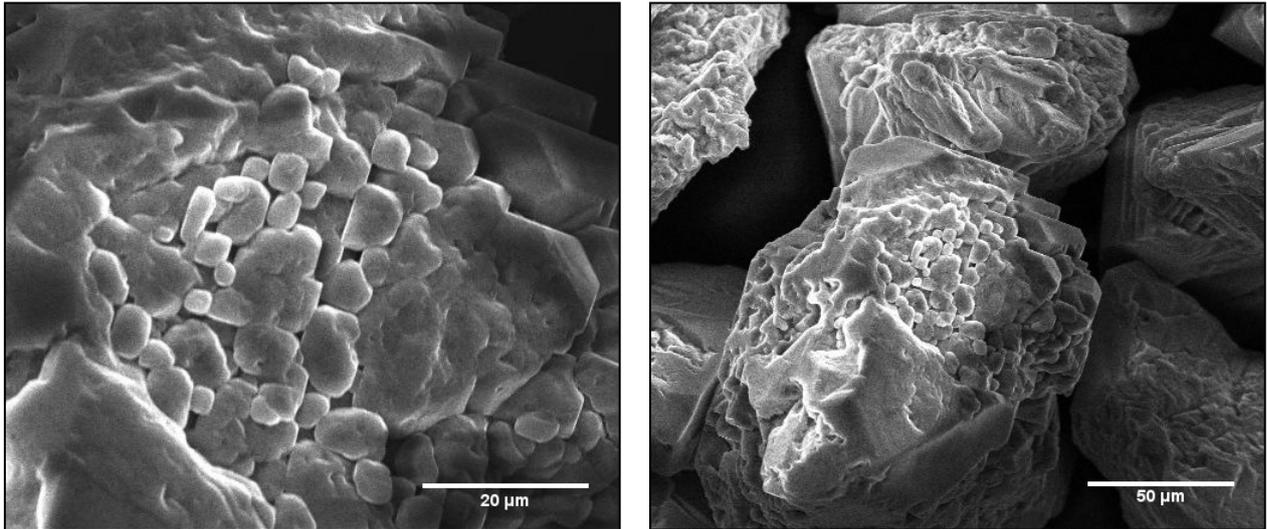
Figure IV-2 : Spectre DRX de la silice purifiée.

Tableau IV-3 : Composition chimique de la silice purifiée.

Element	Concentration (ppm)
B	1.5
F	0.70
Na	37
Mg	140
Al	890
P	19
S	21
Cl	4.7
K	89
Ca	33
Ti	170
V	1.6
Cr	3.5
Mn	3.4
Fe	400
Co	0.33
Ni	0.61
Cu	1.9
Zn	1.9
Ga	0.70
Ge	4.7
As	<= 1.1
Ag	<= 1.2
W	< 1
Pb	5.6
Purity (%)	99.87

Chapitre IV : Résultats et discussion

La figure IV-3 présente une image type au microscope électronique à balayage (MEB) d'une poudre de silice obtenue après l'étape de purification. Le diamètre moyen des particules est d'environ 100 μm . Des pores d'environ 1 μm de diamètre peuvent être observés sur la surface qui apparaît rugueuse et érodée, probablement causée par le traitement acide. Ces pores



favorisent le développement des interfaces $\text{SiO}_2\text{-Mg}$, intensifiant ainsi la réaction de réduction.

La surface spécifique de la silice purifiée a été déterminée en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [101]. A partir de l'isotherme d'adsorption d'azote gazeux, le calcul donne une surface spécifique élevée de 539 m^2/g . Cette valeur est supérieure à la valeur de 321 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ mesurée par Yalçın et Sevinç [105], 260 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ mesurée par Real et al. [106] et

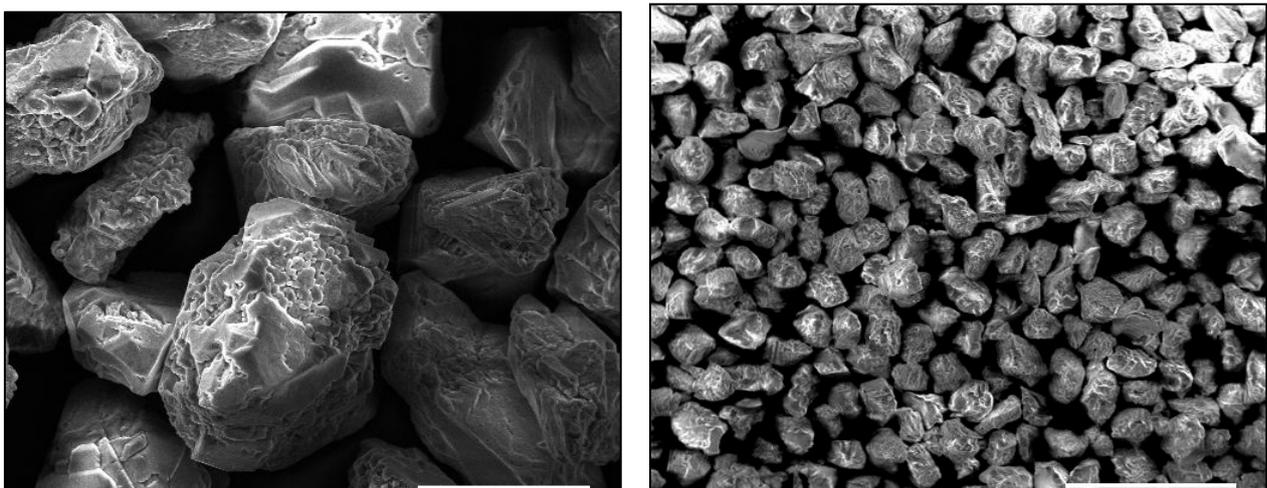


Figure IV-3 : Micrographie MEB de la silice purifiée.

27,2 m² g⁻¹ mesurés par Barati et al [28].

IV-3 Processus de la combustion

La figure IV-4 montre l'analyse DSC du mélange Mg avec SiO₂, deux pics sont clairement indiqués sur le thermogramme. Le premier pic correspond à un événement endothermique observé à 430 °C qui est facilement attribué au début de l'évaporation de Mg. Cependant, à ce stade, la pression de vapeur de magnésium ($P_v \text{ Mg} = 1,08 \text{ Pa}$ à 430 °C) reste relativement faible et n'atteint pas la valeur critique requise pour l'amorçage du processus de combustion. L'élimination partielle des impuretés volatiles, telles que Na, S et Zn, se produit également pendant cette événement via le phénomène d'«auto-purification» au moment où les impuretés évaporées quittent l'échantillon et se condensent sur les parois internes de la chambre de combustion avant l'étape de purification avec traitement acide.

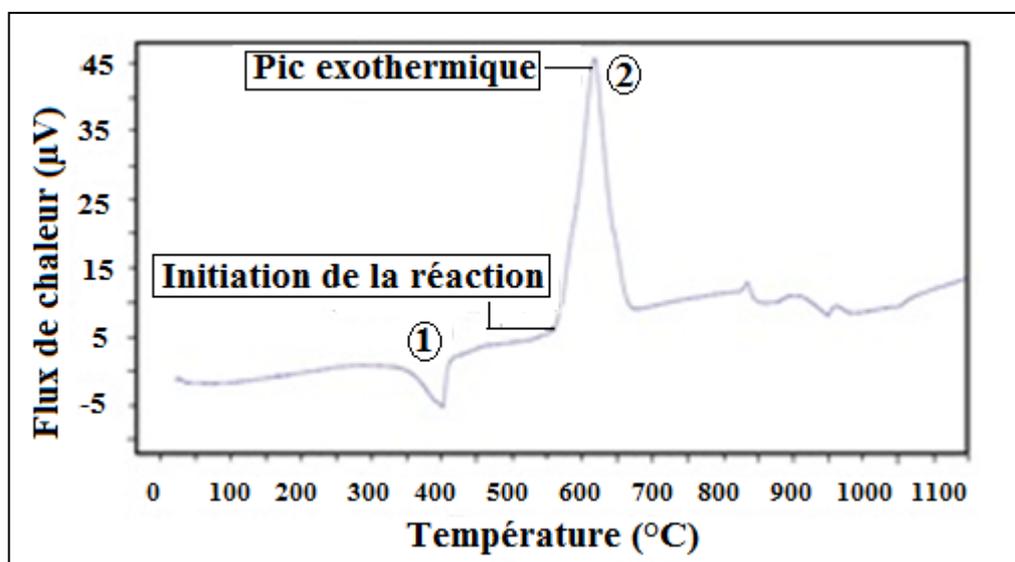


Figure IV-4 : Spectre DSC pour un mélange de silice et de Mg

Le suivant pic exothermique à 630 °C correspond à la température de début de la réduction de la silice par Mg. Ceci est proche du point de fusion de Mg (650 °C); et il convient de noter qu'à ce stade, la pression de vapeur de Mg (P_{vMg}) augmente progressivement dans la chambre

du réacteur. De plus, les interfaces $\text{SiO}_2(\text{s})\text{-Mg}(\text{l})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})\text{-Mg}(\text{g})$ sont créées à l'intérieur de l'échantillon préalablement compacté à froid. Ces conditions conduisent à l'initiation de la réaction de combustion qui est illustrée par ce pic fortement exothermique (Fig. IV-4).

IV-4 Effet de la puissance du générateur sur la formation de la phase Mg_2Si

Les paramètres expérimentaux ont été optimisés, afin d'obtenir les conditions de réduction qui minimisent la teneur en Mg_2Si . Ainsi, dans une première étape, l'effet de la puissance électrique (P) du four à induction sur la formation de Mg_2Si a été étudié. La puissance électrique maximale du générateur est de 5 kW. Les processus de réduction ont été réalisés avec une puissance électrique variable de 10%, 50%, 75% et 100% (0,5 kW, 2,5 kW, 3,75 kW et 5,0 kW) de la puissance maximale et à un rapport Mg / SiO_2 constant (2/1).

Les thermogrammes température-temps enregistrés au cours du processus de combustion initié par un four à haute fréquence à puissance variable sont présentés à la figure IV-5. À la

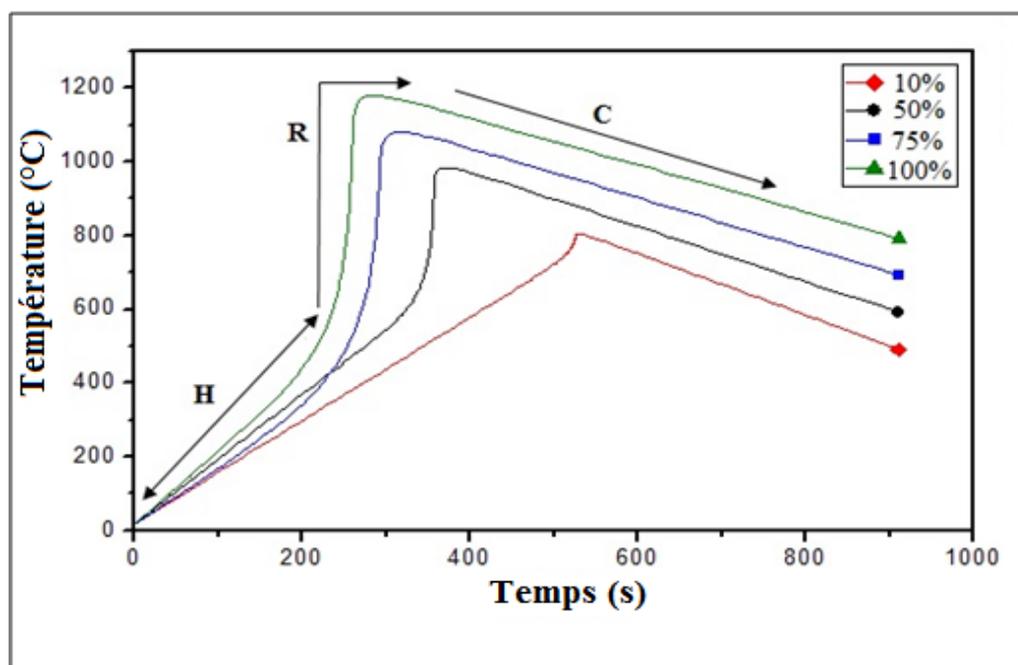


Figure IV-5 : Effet de la puissance électrique du générateur sur le cycle thermique du processus de réduction à différents pourcentages, où H est chauffage, R est la réaction de réduction et C est le refroidissement.

première observation, il apparaît clairement que la puissance électrique détermine la vitesse

de chauffe influençant sensiblement la période d'incubation et la température d'initiation de la réaction exothermique. (T_{in}). La pression de vapeur de Mg qui influence la formation de Mg_2Si selon la réaction (I-8), est également influencée par cette température d'initiation. Ainsi, lorsque la puissance du four utilisé est de 3,75 kW (75% de P max), la température d'initiation de la réaction ne dépasse pas 503°C et l'effet exothermique est le plus intense.

La figure IV-6 montre l'effet de la puissance électrique sur la qualité des phases du produit de combustion, trois phases principales sont identifiées: Si (ICDD # 27-1402), MgO comme periclase (ICDD # 45-0946) et silice non réduite sous forme de quartz (ICDD # 46-1045), en plus de deux phases à faible intensité comme Al (ICDD # 04- 0787) et Mg_2Si (ICDD # 35-0773).

Afin de trouver la quantité de ces phases, une analyse quantitative a été effectuée en utilisant la méthode Rietveld des données de la DRX en utilisant le logiciel TOPAS. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-4 et démontrent que ces conditions de puissance génèrent une quantité minimale de Mg_2Si (0,56%) avec le taux de conversion de la silice le plus élevé, donnant plus de silicium qu'à des températures plus basses.

En utilisant une puissance minimale de 10% (0,5 kW), la réaction exothermique est initiée plus tard à 750 °C et la teneur en Mg_2Si atteint une quantité maximale de 2,05% (Tableau IV-4). Cette température relativement élevée conduit à une évaporation intense de Mg ce qui réduit l'alumine présente dans le réacteur, selon la réaction (II-2). Une petite quantité d'Al est ensuite formée pendant la période d'incubation juste avant le début de la réaction de réduction de la silice. De plus, la plus grande quantité de Mg_2Si enregistrée pour une puissance de générateur de 10% (Tableau IV-4) a été formée selon la réaction (I-6) en raison du plus court

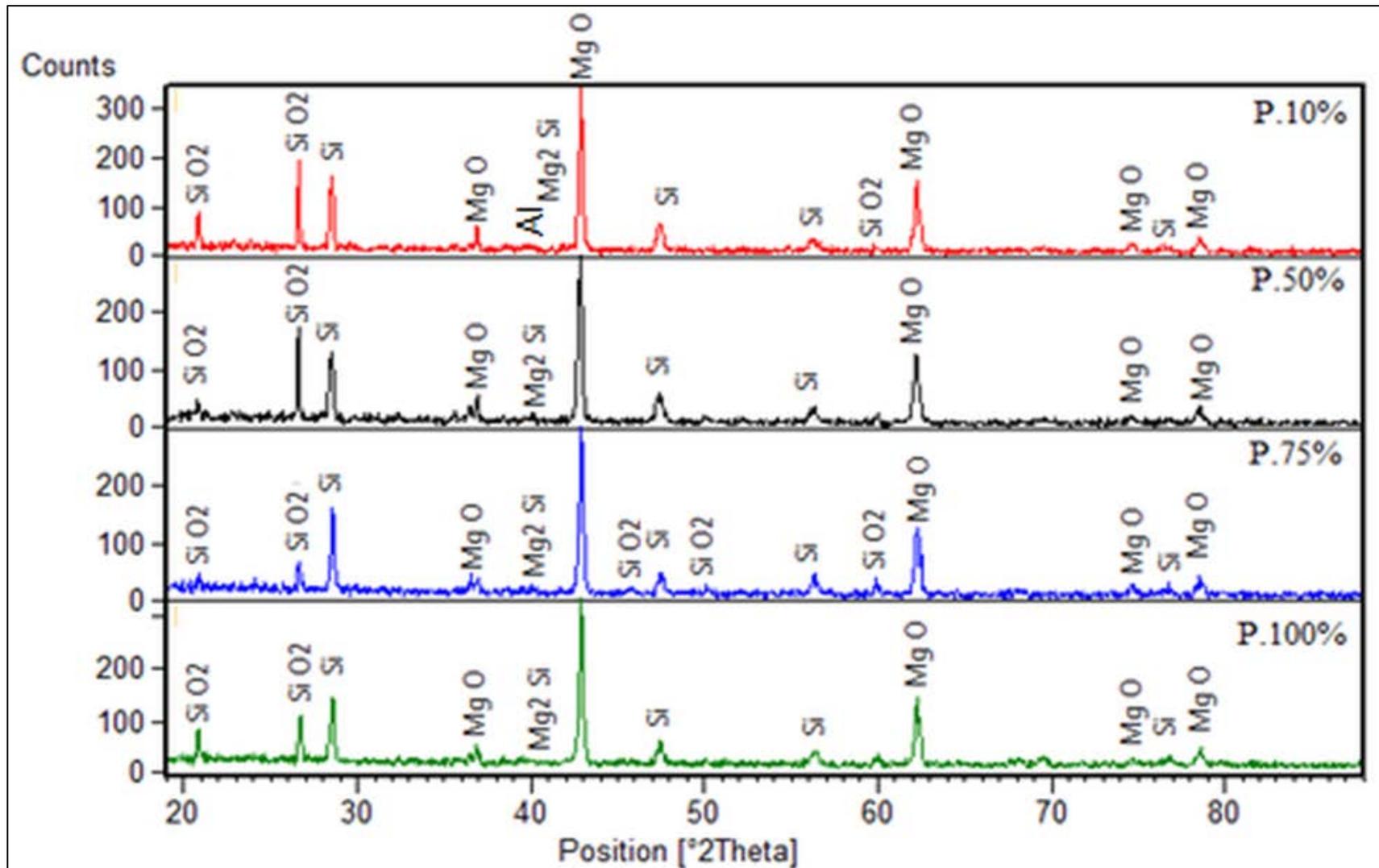


Figure IV-6 : Spectres DRX de produits de combustion synthétisés avec différentes puissances électriques

Chapitre IV : Résultats et discussion

temps de réaction (Fig. IV-5), car la réaction (I-7) n'est pas complète. Par conséquent, l'effet de puissance électrique du générateur sur la formation Mg_2Si est significatif. Il est donc important que la puissance soit considérée comme un paramètre quantifiable pour optimiser le processus d'obtention du silicium par combustion.

Tableau IV-4 Quantification DRX par la méthode de Rietveld des échantillons obtenus selon différentes puissances du générateur HF

Puissance électrique	Quantification par DRX % Pds				
	Si	MgO Periclase	SiO ₂ Quartz	Al	Mg ₂ Si
10%	18.9	64.8	13.09	1.15	2.05
50%	19.11	65.9	13.89	-	1.12
75%	19.66	70	9.82	-	0.56
100%	19.43	66.9	13.03	-	0.66

IV-5 Effet du rapport Mg/SiO₂ sur la formation de la phase Mg₂Si

Compte tenu du fait que la proportion de Mg₂Si doit être minimisée (tableau IV-4), d'autres conditions expérimentales ont ensuite été explorées. Dans ce but, des procédés de réduction ont été effectués avec 75% de puissance et selon divers rapports Mg / SiO₂ de 2: 1, 2,25: 1, 2,5: 1 et 2,75: 1 ont également été étudiés.

Les résultats de l'analyse par DRX regroupés par la figure IV.7 montre que le produit du procédé magnésiothermique comprend deux phases principales: Si (ICDD # 27-1402) et MgO comme periclase (ICDD # 45-0946), en plus de Al (ICDD # 04- 0787), un résidu de silice non réduite sous forme de quartz (ICDD # 46-1045) et une très faible quantité de Mg₂Si (ICDD # 35-0773). Comme on peut le constater, le rapport Mg/SiO₂ a une influence sur la nature des phases résultantes et leurs intensités maximales, qui reflètent des proportions variables des constituants des mélanges.

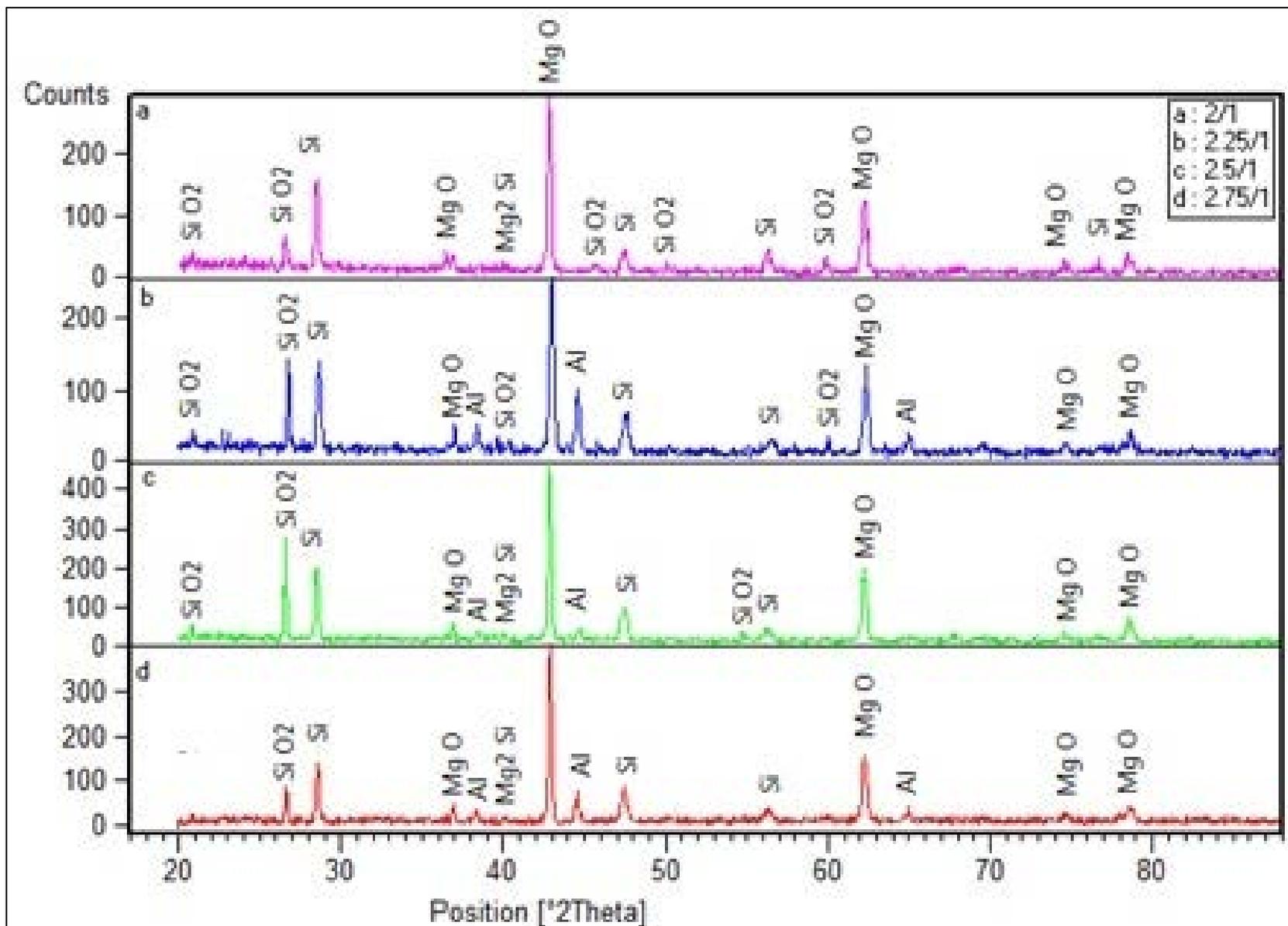


Figure IV-7 : Diagrammes DRX de produits de combustion synthésés avec différents rapports Mg / SiO₂.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Une quantification par DRX « Rietveld » a été effectuée sur les diffractogrammes donnés sur la figure IV-7, pour déterminer la quantité de chaque constituant. Les résultats sont représentés dans le tableau IV-5 et par la figure IV-8. .

Tableau IV-5 : Quantification par DRX en utilisant la méthode de Rietveld avec différents rapports Mg/SiO₂

Mg/SiO ₂	Quantification par DRX % Pds				
	Si	MgO Periclase	SiO ₂ Quartz	Al	Mg ₂ Si
2:1	19.66	70	9.82	-	0.56
2.25:1	18.59	56.4	10.68	14.38	-
2.5:1	18.89	62.27	12.79	4.99	1.07
2.75:1	16.67	63.81	6.60	11.68	1.23

Comme on peut le voir, la quantité de SiO₂ no réduite et la formation de MgO, Si, Mg₂Si et Al sont affectées par le rapport Mg/SiO₂. La plus grande quantité de Si a été généré au rapport Mg/SiO₂ de 2: 1 et diminue en augmentant Mg. La quantité de MgO varie de façon aléatoire avec la variation des rapports Mg/SiO₂. La présence d'une silice non convertie peut être justifiée par une réduction inévitable et incomplète, où le magnésium gazeux réagit avec la silice de la surface vers l'intérieur [24]. Par conséquent, la couche de silicium formée empêchait le Mg de pénétrer la particule de silice jusqu'à son cœur.

La formation d'Al est due au déroulement de la réaction (II-2); son absence à un rapport de 2: 1 a confirmé que sa formation est affectée par un excès de Mg. Sur la base des résultats des rapports 2: 1, 2,25: 1 et 2,75: 1, Al a influencé la quantité de MgO qui a diminué lorsque la quantité de Al a augmenté. Ceci peut s'expliquer par le MgO solide, résultant de la réaction (II-2) qui restait dans la partie supérieure de la chambre de réaction (le couvercle de

l'alumine) et de l'aluminium fondu chute pour tomber sur la surface de l'échantillon brûlé comme le montre la figure IV-9.

Le siliciure de magnésium était absent à un rapport de 2,25: 1. Sa quantité était également très faible à un rapport de 2: 1, faible à 2,5: 1 et 2,75: 1. Il n'a pas influencé la quantité de silicium, en raison de la prévention de la réaction (I-8) par la réaction (II-2) comme décrit précédemment dans l'étude thermodynamique. La présence de Mg_2Si dans certains diffractogrammes peut être expliquée comme un produit de la réaction (I-6); cependant, il n'a pas été complètement consommé (réaction I-7) car il n'y avait pas suffisamment de silice à la surface, car elle était confinée au centre de la particule de silicium.

Le but des expériences de réduction est d'atteindre la plus faible teneur de Mg_2Si , et ceci a été

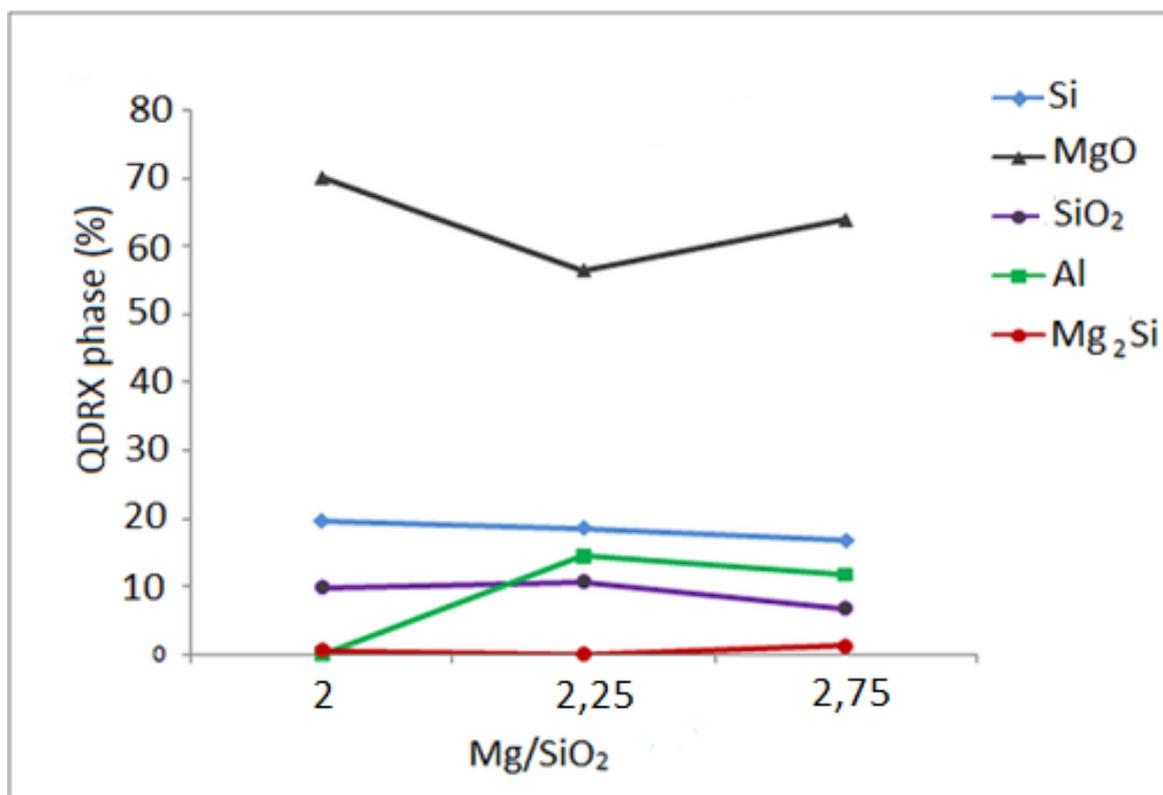


Figure IV-8 : La relation entre SiO_2 non réduite et la formation de MgO , Si , Mg_2Si et Al avec la variation du rapport Mg/SiO_2 .

Chapitre IV : Résultats et discussion

obtenu avec la plus grande quantité d'Al à 2,25: 1 de rapport Mg / SiO₂, ce qui semble être l'optimum. Les résultats DRX sont en concordance avec les résultats des calculs thermodynamiques. Ces résultats ont confirmé la tendance observée dans l'analyse DRX et l'objectif principal de ce travail.

L'échantillon aggloméré après le processus de combustion est représenté sur la figure IV-9, il se compose de poudres nettement colorées: la phase MgO est grise, le silicium produit est marron et l'aluminium est blanc qui existe seulement autour de la surface extérieure de l'échantillon brûlé

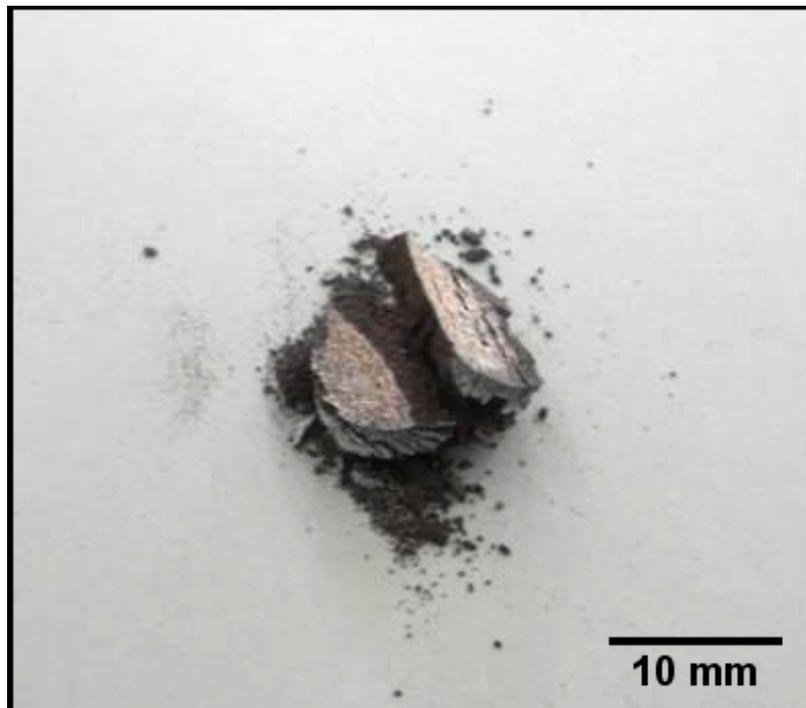


Figure IV-9 : Produit de combustion

IV-6 Résultats complets de raffinement Rietveld (logiciel TOPAS):

IV-6.1 Puissance électrique variable et rapport Mg/SiO₂ constant (2 :1)

a. Puissance : 10%

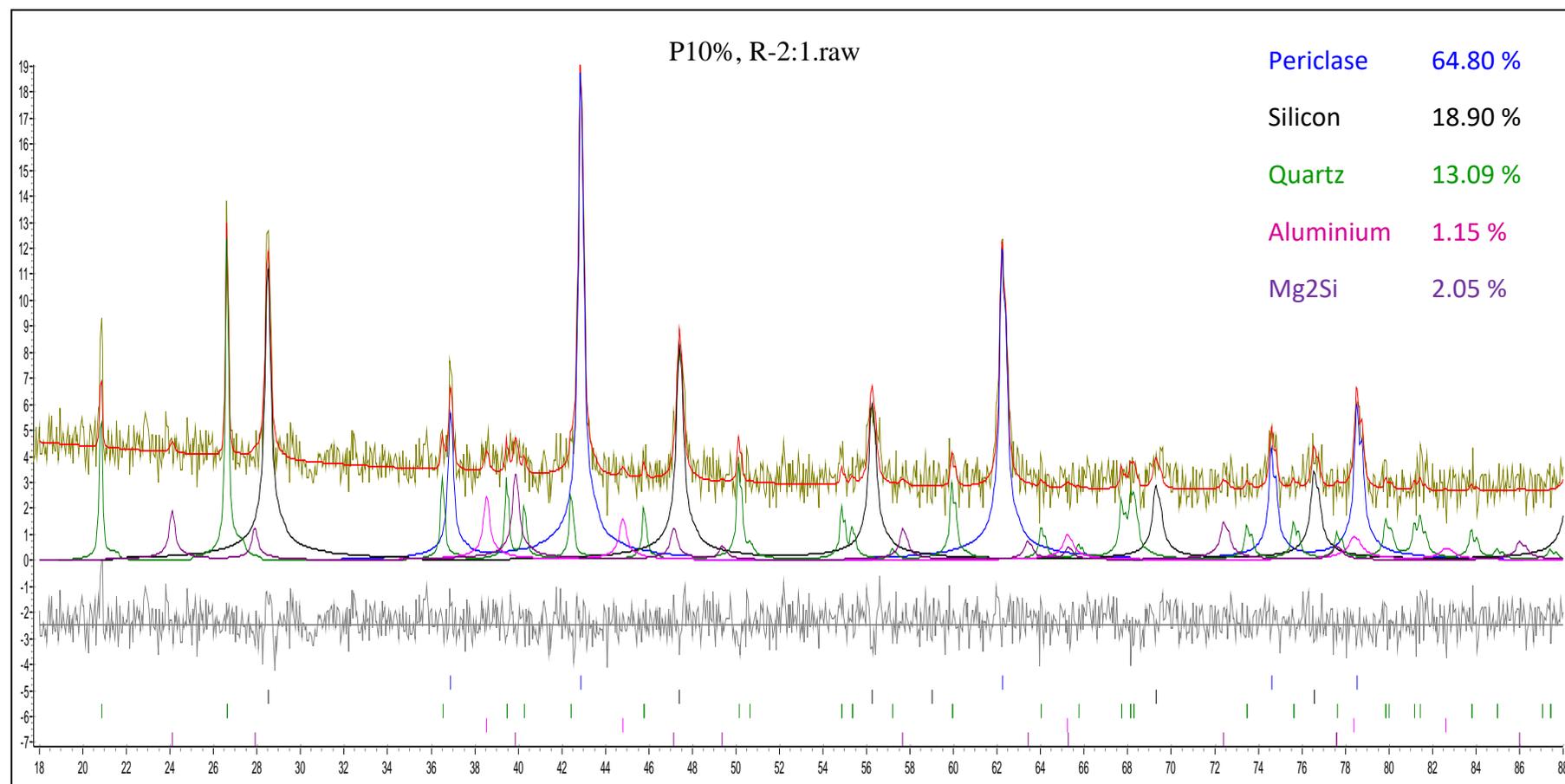


Figure IV-10: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé sous une puissance de 10%

Chapitre IV : Résultats et discussion

Facteurs de confiance

Rexp : 24.50 Rwp : 27.55 Rp : 20.91 GOF : 1.12

Rexp` : 46.11 Rwp` : 51.84 Rp` : 47.85 DW : 1.78

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 64.8(10) %

Phase 2 : Silicon 18.90(68) %

Phase 3 : Quartz 13.09(71) %

Phase 4 : Aluminium 1.15(57) %

Phase 5 : Mg₂Si 2.05(62) %

Tableau IV-6 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon obtenue avec puissance de 10%

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.6037	4.31090	5.72	0.0100	0.15	22.62
2	26.6281	3.34770	100.00	0.0829	21.87	395.72
3	28.4756	3.13456	24.63	0.5904	56.76	97.46
4	36.7767	2.44388	5.16	0.5904	11.88	20.40
5	38.5061	2.33801	4.64	0.0183	0.22	18.38
6	40.0344	2.25221	3.46	0.1488	2.04	13.68
7	42.8804	2.10910	57.66	0.5904	132.88	228.16
8	47.4411	1.91644	12.80	0.5904	29.51	50.66
9	56.2641	1.63505	6.10	0.5904	14.06	24.14
10	62.2717	1.49097	27.53	0.5904	63.45	108.95
11	74.6613	1.27130	6.64	0.3067	8.07	26.29
12	78.5787	1.21745	7.37	0.4920	14.16	29.17

b Puissance de 50%

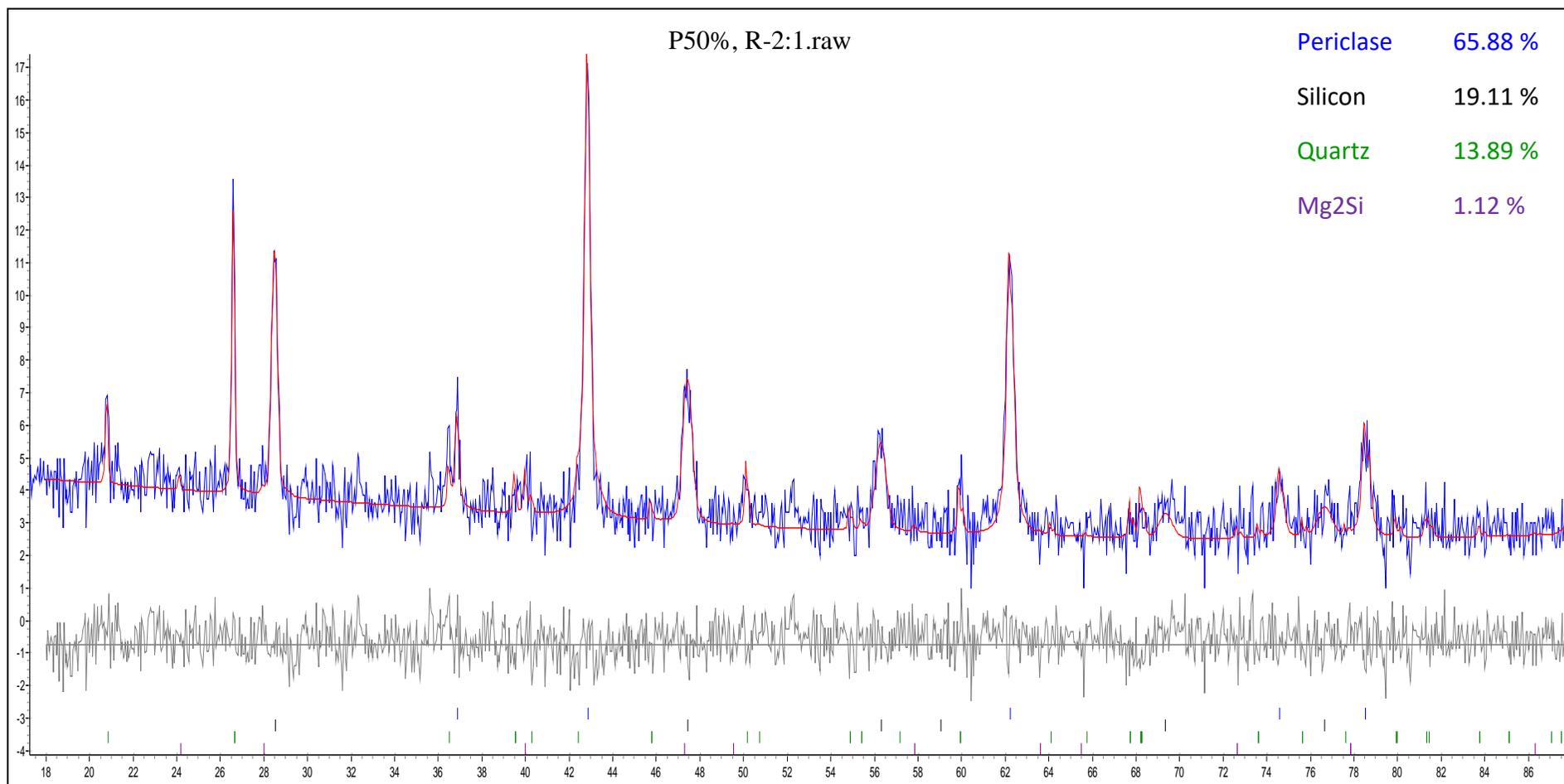


Figure IV-11 : Raffinement Rietveld du spectre DRX de l'échantillon synthétisé avec une puissance de 50%

Facteurs de confiance

Rexp : 25.43 Rwp : 28.83 Rp : 21.41 GOF : 1.13

Rexp` : 47.42 Rwp` : 53.76 Rp` : 48.51 DW : 1.75

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Periclase 65.9(10) %

Phase 2 : Silicon 19.11(87) %

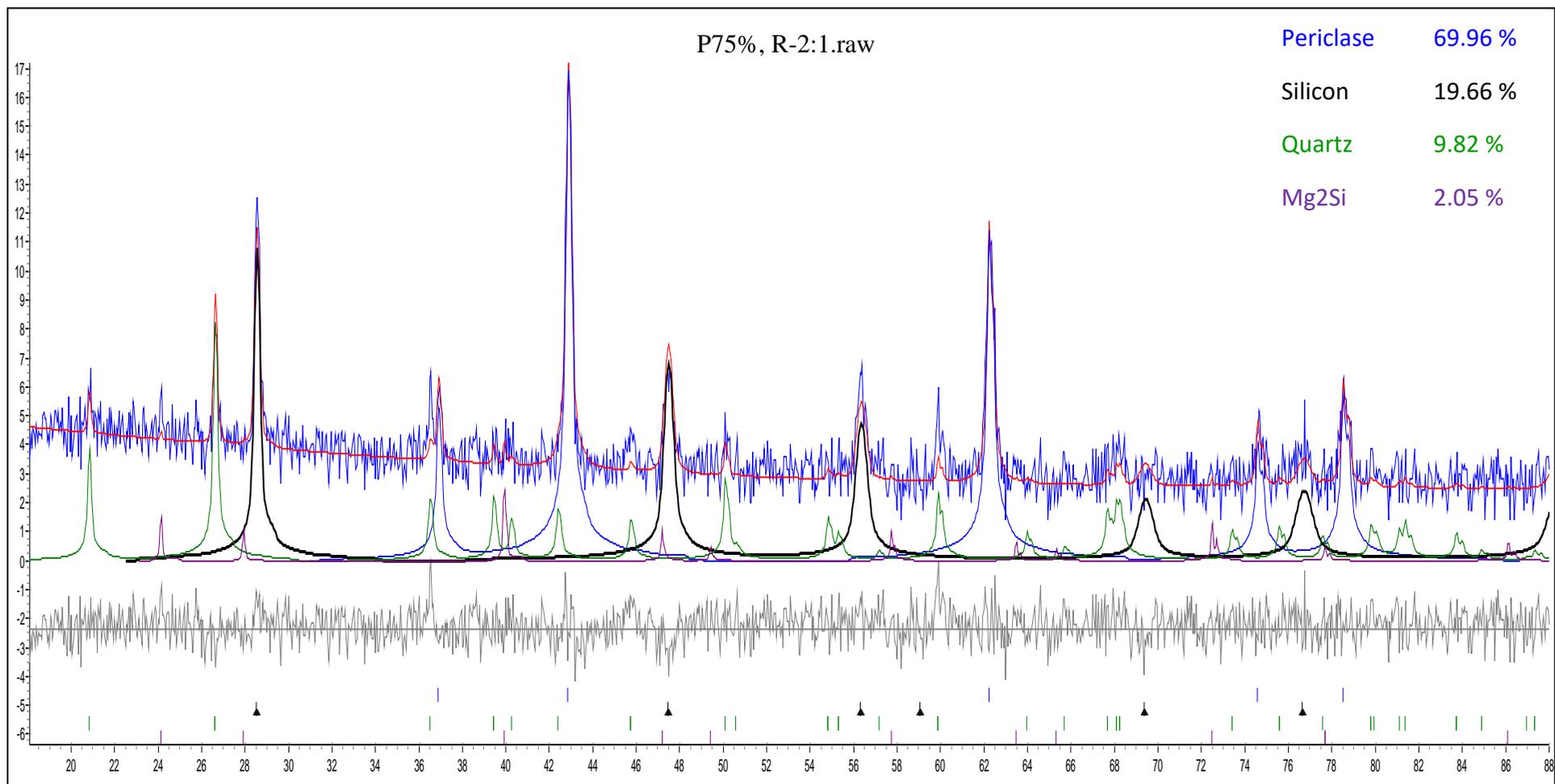
Phase 3 : Quartz 13.89(75) %

Phase 4 : Mg₂Si 1.12(43) %

Tableau IV-7 : Liste des pics du spectre DRX de l'échantillon obtenu avec puissance de 50%

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.7918	4.27234	8.83	0.7872	14.93	19.23
2	26.5800	3.35365	66.27	0.1176	11.31	144.25
3	28.4705	3.13512	40.04	0.5904	50.77	87.17
4	36.8668	2.43812	27.54	0.1026	4.10	59.96
5	40.1000	2.24868	1.21	0.0900	0.24	2.63
6	42.8248	2.11170	100.00	0.5904	126.78	217.68
7	47.3987	1.91805	19.13	0.4920	20.22	41.65
8	56.2843	1.63452	10.84	0.4920	11.45	23.59
9	62.2239	1.49200	47.59	0.5904	60.33	103.58
10	74.6076	1.27209	5.56	0.5904	7.04	12.09
11	78.5101	1.21734	11.17	0.6000	19.45	24.31

c. Puissance :75%



Chapitre IV : Résultats et discussion

Facteurs de confiance

Rexp : 25.41 Rwp : 29.73 Rp : 22.97 GOF : 1.17

Rexp` : 48.93 Rwp` : 57.25 Rp` : 54.11 DW : 1.73

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 70.0(11) %

Phase 2 : Silicium 19.66(95) %

Phase 3 : Quartz (SiO₂) 9.82(83) %

Phase 4 : Mg₂Si 0.56(39) %

Tableau IV-8 : Liste des pics du spectre DRX à puissance de 75%

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.9301	4.24440	3.88	0.5904	3.97	10.00
2	26.6647	3.34320	17.44	0.5904	16.22	45.00
3	28.7188	3.10857	20.93	0.7872	32.75	54.00
4	36.7449	2.44592	1.94	0.5904	6.86	5.00
5	40.1442	2.24630	3.40	0.4146	3.63	8.76
6	42.8950	2.10841	100.00	0.5904	113.01	258.00
7	45.7426	1.98356	3.49	0.4920	4.26	9.00
8	47.4817	1.91489	12.40	0.4920	15.47	32.00
9	50.2905	1.81433	2.71	0.5904	3.70	7.00
10	56.3418	1.63299	11.63	0.4920	13.80	30.00
11	59.9887	1.54214	3.49	0.5904	8.12	9.00
12	62.3169	1.49000	43.41	0.5904	55.24	112.00
13	74.7173	1.26944	5.43	0.4920	6.57	14.00
14	76.3000	1.24700	1.16	0.0100	0.14	3.00

d. Puissance de 100%

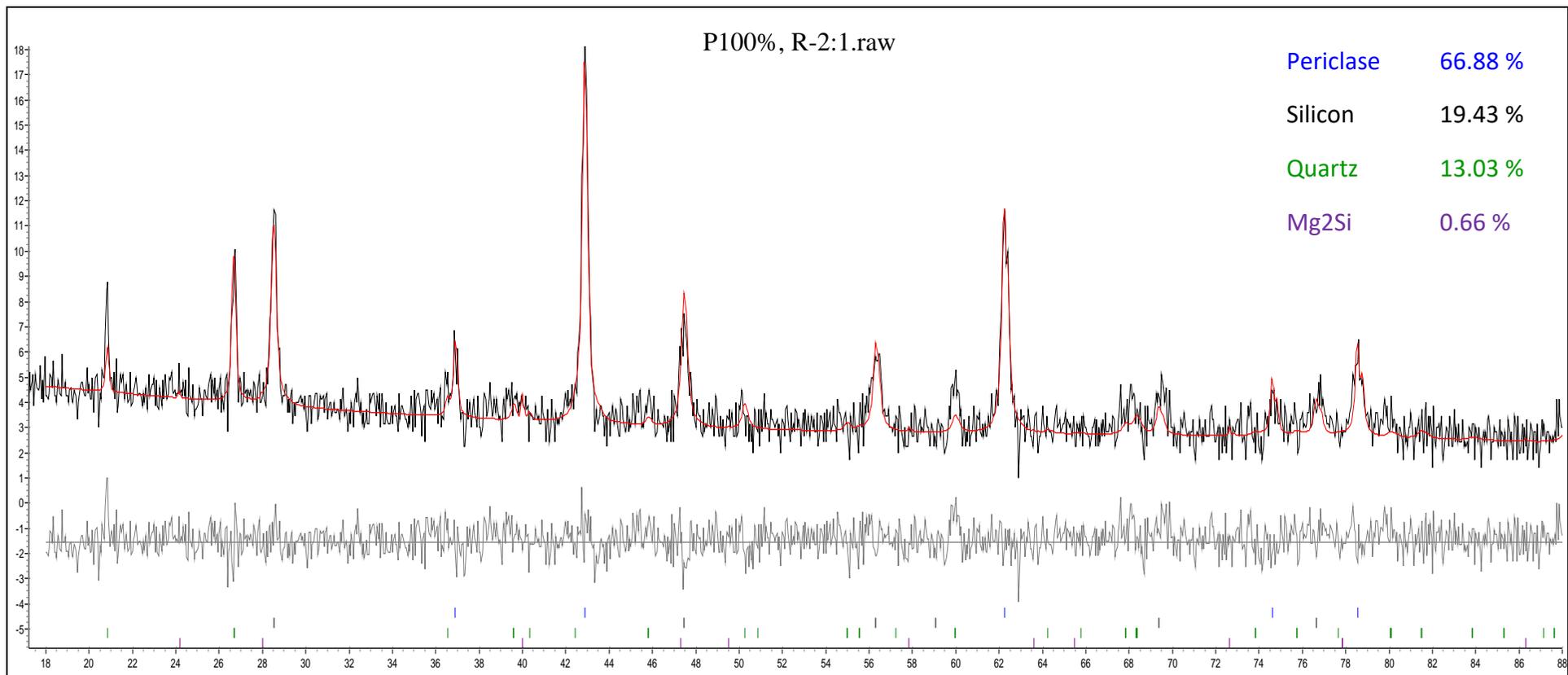


Figure IV-13 : Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé avec une puissance de 100%

Chapitre IV : Résultats et discussion

Facteurs de confiance

Rexp : 25.10 Rwp : 29.49 Rp : 22.18 GOF : 1.17

Rexp` : 47.98 Rwp` : 56.36 Rp` : 51.73 DW : 1.64

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Periclase 66.9(11) %

Phase 2 : Silicon 19.43(78) %

Phase 3 : Quartz 13.03(90) %

Phase 4 : Mg₂Si 0.66(27) %

Tableau IV-9 : Liste des pics du spectre DRX réalisé à puissance de 100%

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.8263	4.26534	14.88	0.5904	18.31	31.44
2	26.7206	3.33633	21.97	0.5904	27.04	46.43
3	28.5375	3.12791	43.00	0.5904	52.91	90.85
4	36.9294	2.43412	22.86	0.1595	5.14	48.30
5	39.3892	2.28760	2.87	1.1808	7.05	6.06
6	42.8748	2.10936	100.00	0.5904	123.07	211.31
7	47.4673	1.91544	16.78	0.5904	20.65	35.46
8	56.3563	1.63260	12.53	0.5904	15.42	26.48
9	62.2653	1.49111	46.32	0.5904	57.00	97.88
10	74.7227	1.27041	4.71	0.5904	5.79	9.95
11	76.6983	1.24254	4.44	0.7872	7.28	9.37
12	78.5716	1.21654	12.07	0.7200	24.48	25.50

V-6.2 Rapport Mg/sio₂ variable et puissance électrique constante à 75%

a. Rapport Mg/SiO₂; 2:1

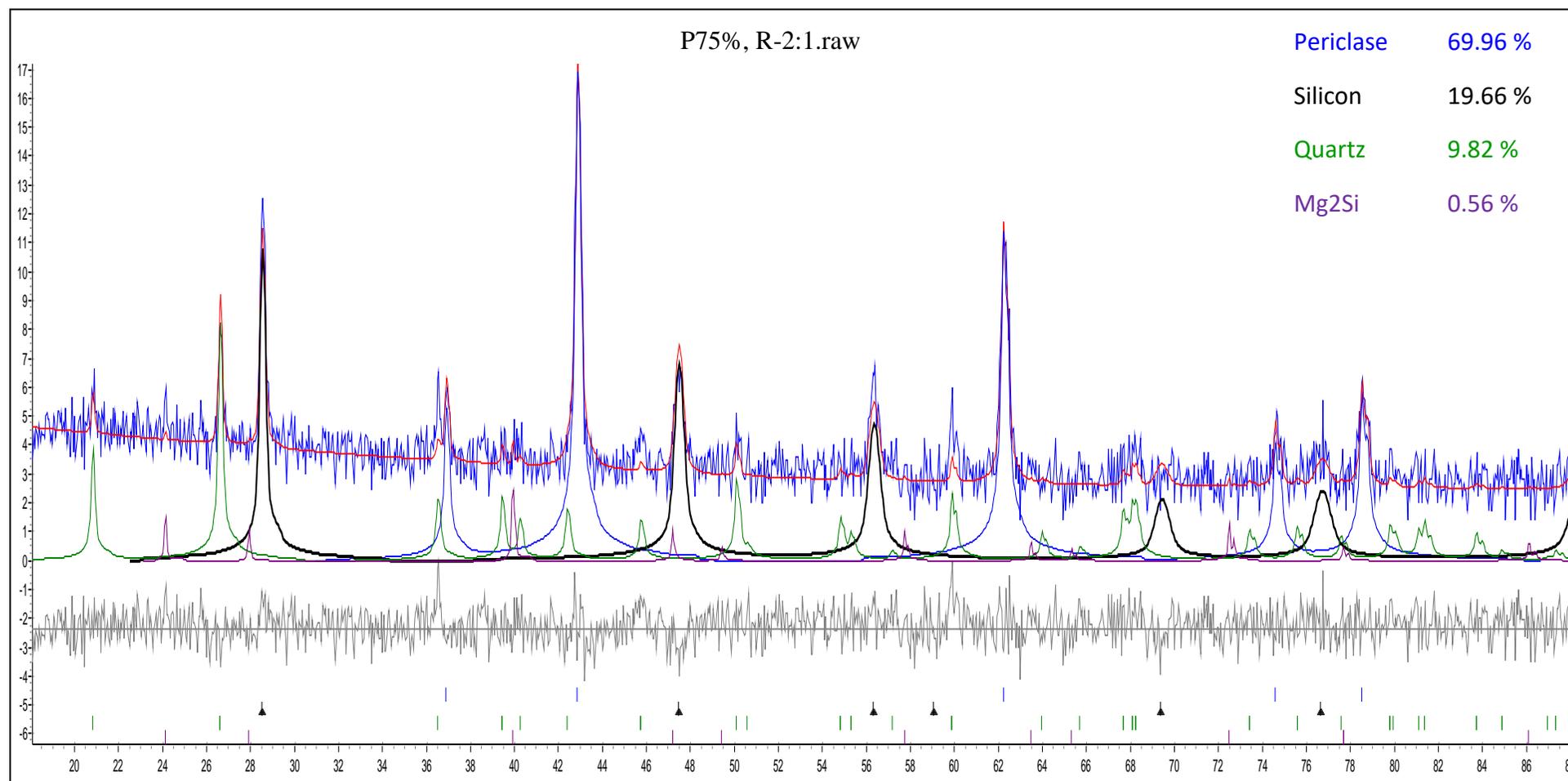


Figure IV-14: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO₂ de 2:1

Chapitre IV : Résultats et discussion

Facteurs de confiance

Rexp : 25.41 Rwp : 29.73 Rp : 22.97 GOF : 1.17

Rexp` : 48.93 Rwp` : 57.25 Rp` : 54.11 DW : 1.73

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 70.0(11) %

Phase 2 : Silicium 19.66(95) %

Phase 3 : Quartz (SiO₂) 9.82(83) %

Phase 4 : Mg₂Si 0.56(39) %

Tableau IV-10 : Liste des pics du spectre DRX réalisé à rapport Mg/SiO₂ de 2:1

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.9301	4.24440	3.88	0.5904	3.97	10.00
2	26.6647	3.34320	17.44	0.5904	16.22	45.00
3	28.7188	3.10857	20.93	0.7872	32.75	54.00
4	36.7449	2.44592	1.94	0.5904	6.86	5.00
5	40.1442	2.24630	3.40	0.4146	3.63	8.76
6	42.8950	2.10841	100.00	0.5904	113.01	258.00
7	45.7426	1.98356	3.49	0.4920	4.26	9.00
8	47.4817	1.91489	12.40	0.4920	15.47	32.00
9	50.2905	1.81433	2.71	0.5904	3.70	7.00
10	56.3418	1.63299	11.63	0.4920	13.80	30.00
11	59.9887	1.54214	3.49	0.5904	8.12	9.00
12	62.3169	1.49000	43.41	0.5904	55.24	112.00
13	74.7173	1.26944	5.43	0.4920	6.57	14.00
14	76.3000	1.24700	1.16	0.0100	0.14	3.00
15	78.6715	1.21524	8.14	0.9600	20.51	21.00

b. Rapport Mg/SiO₂; 2.25:1

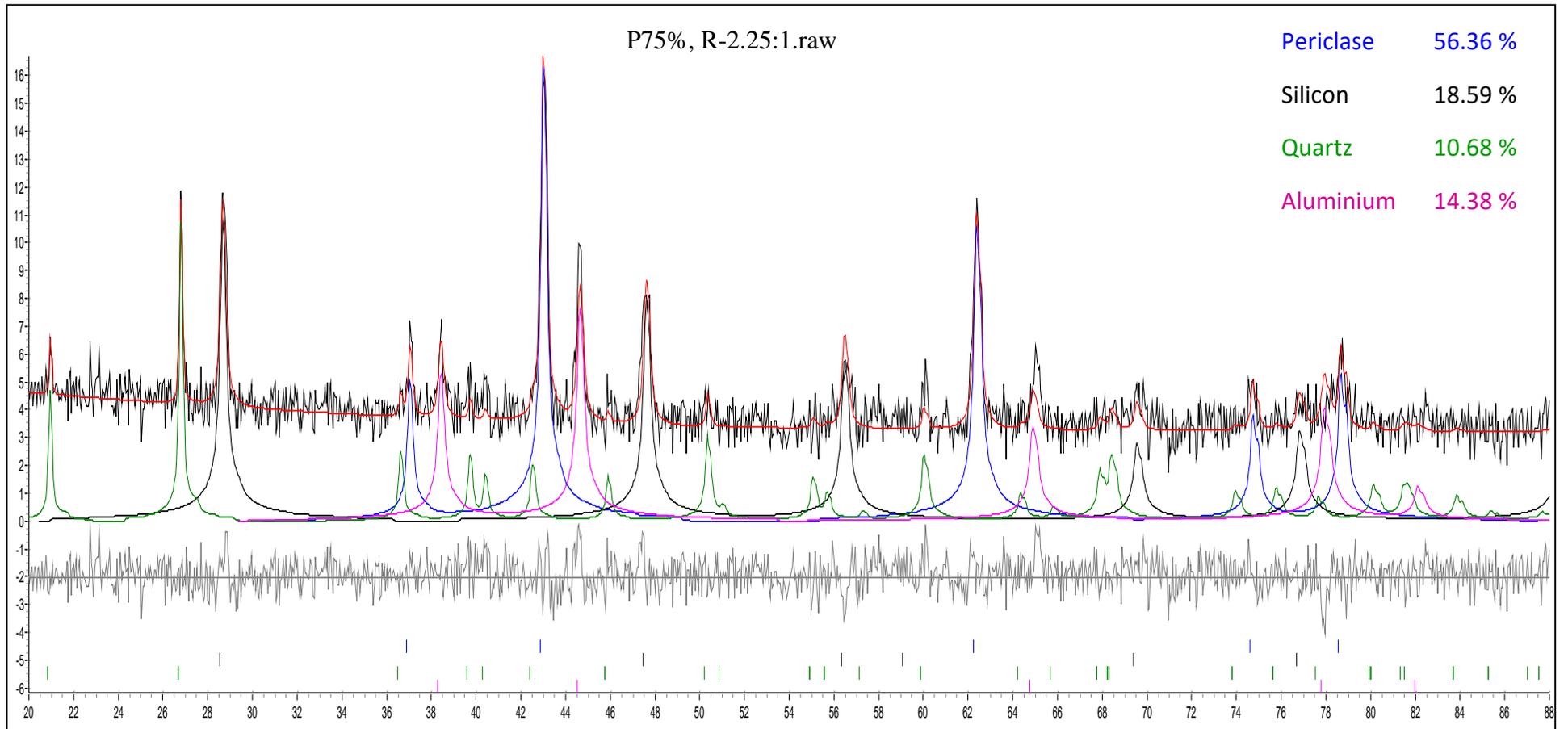


Figure IV-15: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO₂ de 2.25:1

Facteurs de confiance

Rexp : 22.85 Rwp : 26.48 Rp : 20.89 GOF : 1.16

Rexp` : 47.02 Rwp` : 54.49 Rp` : 52.91 DW : 1.60

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 56.4(11) %

Phase 2 : Silicium 18.59(76) %

Phase 3 : Quartz (SiO₂) 10.68(76) %

Phase 4 : Aluminium 14.38(87) %

Tableau IV-11 : Liste des pics du spectre DRX de produit de combustion synthétisé à rapport Mg/SiO₂ de 2.25:1

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.9317	4.24410	0.81	0.5904	4.35	7.46
2	26.8170	3.32455	100.00	0.0645	39.47	917.73
3	28.7067	3.10986	10.35	0.5904	55,34	95.02
4	37.0639	2.42560	3.90	0.1649	3.93	35.78
5	38.4445	2.34162	2.30	0.5904	12.28	21.09
7	43.0128	2.10291	21.71	0.5904	116.04	199.25
8	44.6283	2.03047	7.50	0.5904	40.08	68.83
9	47.6008	1.91038	5.79	0.4920	25.77	53.10
10	56.5184	1.62830	2.08	0.5904	11.14	19.13
11	60.1546	1.53828	1.05	0.5904	5.62	9.65
12	62.4070	1.48807	15.96	0.2968	43.48	146.48
13	65.0190	1.43446	2.66	0,5904	14.23	24.44
14	74.6887	1.27091	1.49	0.5904	7.96	13.67
15	78.5986	1.21619	2.22	0.7200	19.52	20.34

c. Rapport Mg/SiO₂; 2.50:1

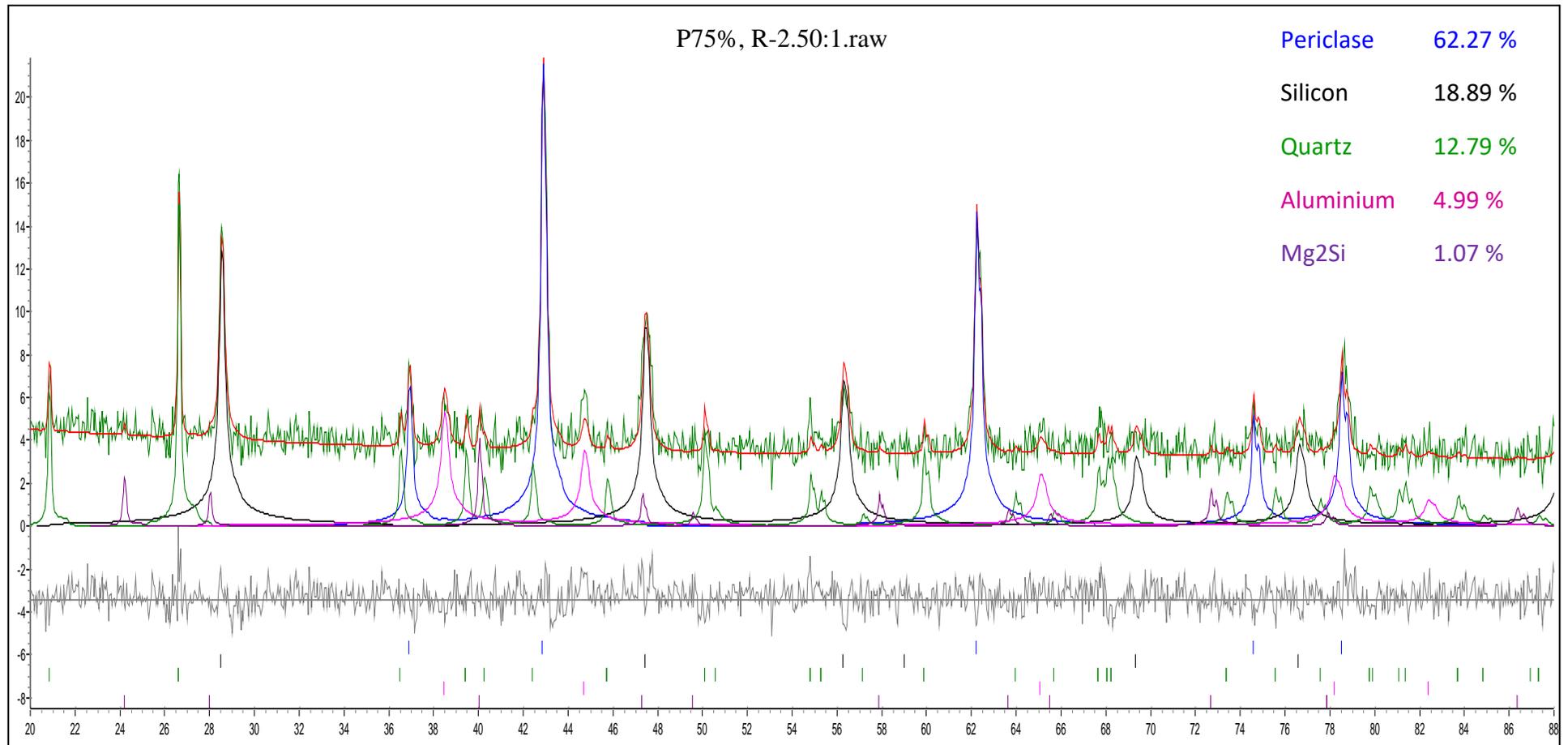


Figure IV-16: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO₂ de 2.50:1

Facteurs de confiance

Rexp : 21.83 Rwp : 25.56 Rp : 19.72 GOF : 1.17

Rexp` : 40.57 Rwp` : 47.49 Rp` : 45.14 DW : 1.49

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 62.27(87) %

Phase 2 : Silicon 18.89(61) %

Phase 3 : Quartz (SiO₂) 12.79(61) %

Phase 4 : Aluminium 4.99(58) %

Phase 5 : Mg₂Si 1.07(34) %

Tableau IV-12 : Liste des pics du spectre DRX réalisé à rapport Mg/SiO₂ de 2.50:1

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	20.8797	4.25455	3.95	0.5904	6.60	11.33
2	26.6423	3.34595	36.08	0.5904	60.28	103.51
3	28.5454	3.12706	46.39	0.5904	77.50	133.07
4	36.9413	2.43739	15.14	0.1874	8.14	43.44
5	38.9654	2.30959	2.81	1.5744	12.53	8.07
6	40.0920	2.24725	23.46	0.0606	4.08	67.31
7	42.8949	2.10667	100.00	0.5904	167.08	286.89
8	44.7061	2.02544	8.00	0.5904	13.36	22.94
9	47.3500	1.91832	37.12	0.1365	14.53	106.50
11	56.3911	1.63032	9.13	0.4920	12.72	26.21
12	62.2940	1.48926	47.85	0.5904	79.96	137.29
13	74.6970	1.26973	4.17	0.4920	5.81	11.97
14	78.6381	1.21568	16.03	0.5904	26.78	45.98

Chapitre IV : Résultats et discussion

Facteurs de confiance

Rexp : 22.61 Rwp : 25.94 Rp : 19.57 GOF : 1.15

Rexp` : 43.98 Rwp` : 50.45 Rp` : 46.92 DW : 1.79

Analyse quantitative (Rietveld)

Phase 1 : Periclase (MgO) 63.81(98) %

Phase 2 : Silicon 16.67(64) %

Phase 3 : Quartz (SiO₂) 6.60(59) %

Phase 4 : Aluminium 11.68(76) %

Phase 5 : Mg₂Si 1.23(44) %

Tableau IV-13 : Liste des pics du spectre DRX réalisé à rapport Mg/SiO₂ de 2.75:1

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]
1	26.7108	3.33753	12.64	0.5904	19.73	33.88
2	28.5657	3.12488	15.21	1.1808	47.47	40.75
3	36.9247	2.43442	9.56	0.5904	14.92	25.62
4	38.3807	2.34536	12.24	0.3380	7.39	32.81
5	40.1030	2.24852	6.00	0.1617	2.60	16.08
6	42.9124	2.10760	100.00	0.5904	156.06	267.97
7	44.5839	2.03239	16.68	0.5904	26.04	44.71
8	47.5334	1.91293	23.57	0.5904	36.78	63.15
9	56.3478	1.63283	9.80	0.5904	15.29	26.26
10	62.3194	1.48995	48.51	0.5904	75.71	130.00
11	64.8219	1.43835	4.13	1.1808	12.88	11.06
12	74.7339	1.27025	6.46	0.4920	8.40	17.31
13	78.5749	1.21650	11.77	0.9600	40.38	31.55

d. Rapport Mg/SiO₂; 2.75:1

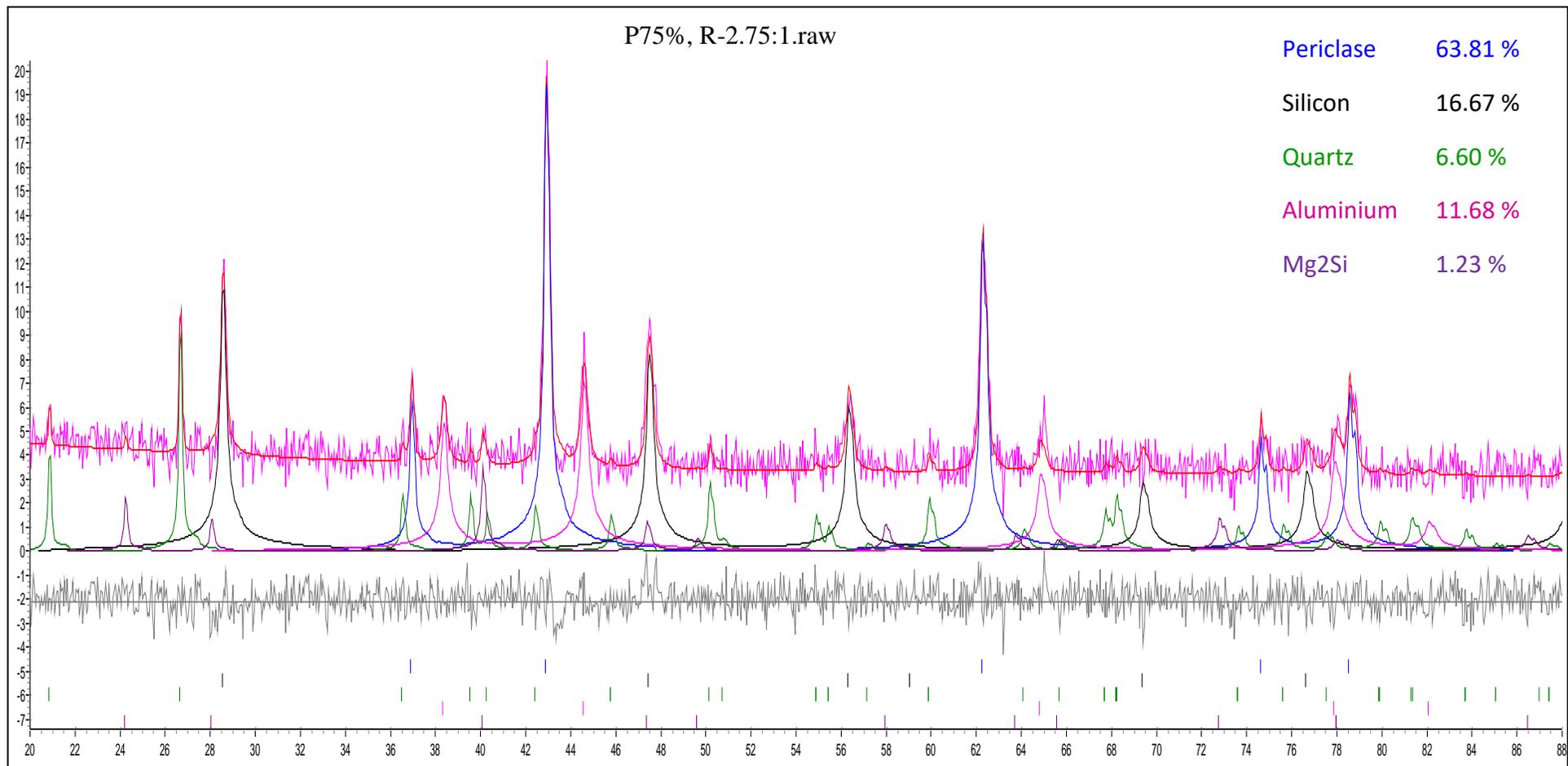


Figure IV-17: Raffinement Rietveld du spectre DRX de produit de combustion synthétisé selon un rapport Mg/SiO₂ de 2.75:1

IV-6.3 Instrument

Rayon primaire (Primary radius) (mm)	217.5
Rayon secondaire (Secondary radius) (mm)	217.5
Réception de la largeur de fente (Receiving slit width) (mm)	0.1
Angle de divergence (Divergence angle) (°)	1
Longueur de l'échantillon (Sample Length) (mm)	10
Longueur irradiée (Irradiated Length) (mm)	10
Sollers primaires (Primary Sollers) (°)	2.3
Sollers secondaires (Secondary Sollers) (°)	2.3

IV-6.4 Données de rayon X

a. Structure 1

ICDD	00-045-0946
Nom de phase	Oxide de Magnesium, Periclase

Formule Chimique : MgO

Paramètres Cristallographiques

Système Cristallin:	Cubic
Groupe spatial:	Fm3m
Numéro de groupe spatial:	225
a (Å):	4,2112
b (Å):	4,2112
c (Å):	4,2112

Chapitre IV : Résultats et discussion

Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Densité mesuré (g/cm ³):	3,56
Volume de la cellule (10 ⁶ pm ³):	74,68
Z:	4,00
RIR:	1,00

b. Structure 2

ICDD	00-027-1402
Nom de phase :	Silicium
Formule Chimique :	Si

Paramètres Cristallographiques

Système Cristallin :	Cubic
Groupe spatial:	Fd3m
Numéro de groupe spatial:	227
a (Å):	5,4309
b (Å):	5,4309
c (Å):	5,4309
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Densité calculée (g/cm ³):	2,33
Volume de cellule (10 ⁶ pm ³):	160,18
Z:	8,00
RIR:	4,70

c. Structure 3

ICDD	00-046-1045
Nom de phase :	Silicon Oxide, Quartz
Formule Chimique :	SiO ₂

Paramètres Cristallographiques

Système Cristallin:	Hexagonal
Groupe spatial:	P3221
Numéro de groupe spatial:	154
a (Å):	4,9134
b (Å):	4,9134
c (Å):	5,4052
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Densité calculée (g/cm ³):	2,65
Densité Mesurée (g/cm ³):	2,66
Volume de cellule (10 ⁶ pm ³):	113,01
Z:	3,00
RIR:	3,41

d. Structure 4

ICDD	00-004-0787
Nom de la phase:	Aluminum
Formule chimique:	Al

Paramètres Cristallographiques

Système Cristallin:	Cubic
---------------------	-------

Chapitre IV : Résultats et discussion

Groupe spatial: Fm3m

Numéro de groupe spatial: 225

a (Å): 4,0494

b (Å): 4,0494

c (Å): 4,0494

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Densité calculée (g/cm³): 2,70

Volume de cellule (10⁶ pm³): 66,40

Z: 4,00

RIR: 3,62

e. Structure 5

ICDD Reference code: 00-035-0773

Nom de la phase: Magnesium Silicide

Formule chimique: Mg₂Si

Paramètres Cristallographiques

Crystal system: Cubic

Groupe spatial: Fm3m

Numéro de groupe spatial: 225

a (Å): 6,3512

b (Å): 6,3512

c (Å): 6,3512

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°):	90,0000
Volume de cellule (10 ⁶ pm ³):	256,19
Z:	4,00
RIR:	-

IV-7 Calcul théorique de la température maximal de la réaction

Cependant, étant donné la vitesse élevée de la réaction de combustion et l'inertie du thermocouple, la température enregistrée est inférieure à la température réelle générée par cet événement exothermique. En conséquence, la température réelle a été calculée en utilisant la méthode développée par Holt et Munir [107] basée sur la formule suivante:

$$\Delta H_{f298K} = \int_{298}^{T_{max}} Cp dT \quad (\text{Eq. IV-1})$$

où ΔH (kJ mol⁻¹) est l'enthalpie de la réaction; T_{max} (K) est la température maximale générée par le processus exothermique; et Cp (J K⁻¹ mol⁻¹) est la capacité calorifique de la réaction, elle est calculée en utilisant l'équation suivante:

$$Cp = \sum_i b_i Cp_{i-reactif} - \sum_j b_j Cp_{j-produit} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

où i et j se réfèrent au numéro de réactif et de produit, respectivement. La notation b est le coefficient stoechiométrique pour chaque réactif et produit. Cp_i (Cp_j) est également calculé pour chaque élément ou composé en utilisant la formule suivante :

$$Cp = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Les données de paramètres initiaux (A , B , C et D) sont données dans le tableau IV-14. Substituant Cp dans l'équation de Holt et Munir [106], en effectuant l'intégration de T_{ing} à T_{max} (T_{in} de chaque réaction est déduit de la figure IV-5) pour donner T_{max} . Les résultats sont donnés dans le tableau IV-15.

Tableau IV-14 : la capacité calorifique des éléments et des composés [108].

Substance	Cp (J mol ⁻¹ K ⁻¹)			
	A	B/10 ³	C/10 ⁻⁵	D
Mg	5.33	2.45	-0.103	0
SiO ₂	10.49	0.24	-1.44	0
MgO	11.71	0.75	-80	0
Si	5.72	0.59	-0.99	0
Al ₂ O ₃	27.3	3.05	-8.44	0
Al	4.94 2.	2.96	-	0
Mg ₂ Si	17.52	3.58	-2.11	0

Tableau IV-15: Valeurs de température calculée (T_{max}) variable avec la puissance.

Power input (%)	10	50	75	100
T _{max} (K)	1917	1984	2098	2130

IV-8 Composition chimique du silicium

L'analyse de composition chimique du silicium produit dans cette étude comparée avec un silicium préparé par une méthode similaire rapportée par Barati et al. [28] et avec un silicium commercial de qualité métallurgique (MG-Si) donné par Luque et al. [109] est indiqué dans le tableau IV-16. Comme on le voit dans ces résultats, la pureté du silicium produit dans ce travail était supérieure à 99,96%; la plupart des concentrations d'impuretés sont significativement plus faibles que celles de MG-Si. Ce silicium présente une bonne qualité, en particulier avec de faibles quantités de B et P bien inférieures à celles contenues dans le MG-Si typique utilisé pour la génération de SoG-Si. Ces deux éléments délétères (B et P) sont difficiles à éliminer du Si en raison de leurs coefficients de ségrégation élevés respectivement

Chapitre IV : Résultats et discussion

de 0,8 et 0,35, par conséquent, ils ne répondent pas à la solidification directionnelle, qui est généralement la dernière étape de l'affinage du silicium.

Tableau IV-16 : Niveaux d'impuretés dans la poudre de silicium comparés à ceux de MG-Si.

Element	Concentration ppm (cette etude)	MG-Si (1) ppm [28]	MG-Si (2) (ppm) [109]
B	0.10	3	5-70
F	< 0.01	ND	-
Na	11	ND	-
Mg	10	3637	5-200
Al	71	2255	300-5000
P	0.15	13	5-100
S	3.5	ND	-
Cl	7.0	ND	-
K	3.0	1420	-
Ca	6.0	1041	20-2000
Ti	0.50	ND	100-1000
V	0.05	1	1-300
Cr	0.70	9	5-150
Mn	0.08	150	10-300
Fe	3.0	1203	300-25000
Co	0.04	-	-
Ni	1.4	40	10-100
Cu	3.8	-	5-100
Zn	300	67	-
Ga	0.14	ND	-
Ge	6.0	ND	-
As	0.13	1	-
Mo	ND	10	1-10
Ag	2.0	ND	-
Cd	ND	3	-
Ba	ND	6	-
W	0.45	ND	-
Pb	0.25	ND	-
Zr	-		5-300
C	-		50-1500
Purity (%)	> 99.96	> 99	

D'autre part, les niveaux de certains éléments tels que Cl, Ni, Cu, Zn, Ge et Ag ont augmenté par rapport aux résultats présentés dans la silice. La figure IV-18 montre également ces derniers en comparaison avec les niveaux trouvés dans la silice de départ utilisée dans ce travail. Cette contamination est malheureusement due au Mg de départ utilisé dans le processus de réduction.

Ces résultats indiquent que la pureté de la poudre de silicium sera améliorée significativement lorsque le Mg de pureté plus élevée sera utilisé, pour produire SoG-Si à partir de cette technique.

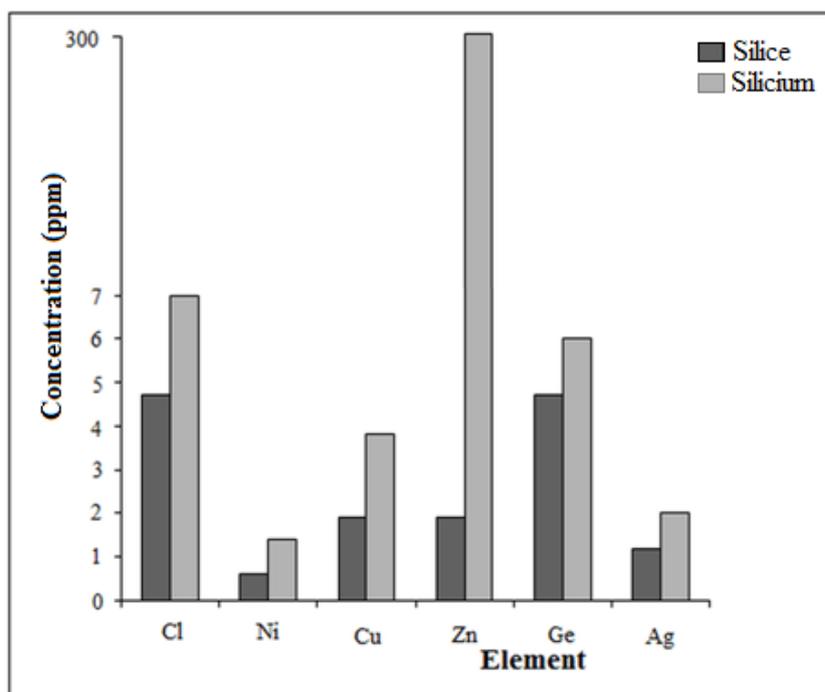


Figure IV-18: Quelques concentrations d'impuretés dans la silice de départ et le silicium purifié

La figure IV-19 montre les images MEB du produit de combustion (Fig. IV-19.a et Fig IV-19.b) et de la poudre de silicium après l'étape d'affinage (Fig. IV-19.c). Le produit multiphase de combustion est évidemment aggloméré (Fig. IV-19.a) et des aiguilles individuelles en aluminium peuvent être clairement observées à la surface des particules agrégées (Fig. IV-19.b). La poudre de silicium après raffinement (Fig IV-19.c) montre des particules de formes

et de tailles différentes dans le diamètre moyen des particules d'environ 70 μm , plus une quantité importante de porosité. Les pores peuvent être observés en raison de la gravure à l'acide pendant l'étape de lixiviation; le diamètre moyen des pores a été estimé à environ 10 μm , à partir de la micrographie (Fig. IV-19.d). Cette microstructure poreuse de la poudre de silicium augmente l'efficacité de l'extraction, non seulement des impuretés métalliques présentes sur la surface des grains, mais aussi des éléments interstitiels tels que le bore et le phosphore. Cela améliore le processus des étapes de purification ultérieures, et par conséquent augmente la pureté.

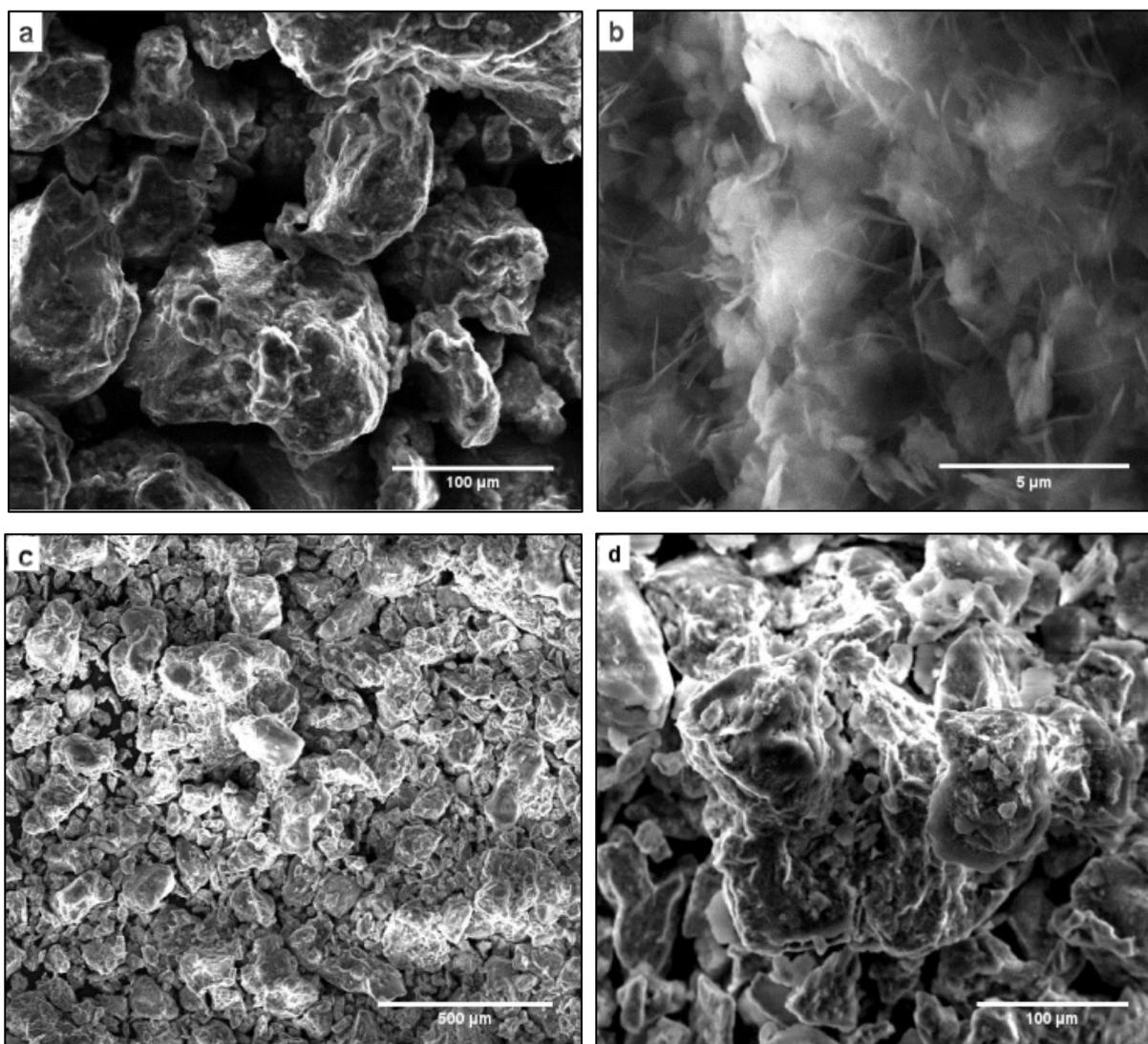


Figure IV-19 : Micrographies MEB du produit de combustion (a, b) et la poudre du silicium après la purification (c, d).

IV-9 Echantillons solidifiés après traitement avec des solvants

Les figures IV-20 et IV-21 présentent respectivement l'aspect externe des alliages Si-Zn et Si-Co, après solidification. Ces macrophotographies ont été prises à l'aide d'une camera numérique. Selon le diagramme de phases, l'échantillon Si-Zn contient une phase d'eutectique et des dendrites de Si qui sont clairement observés. La largeur moyenne des dendrites a été mesurée en utilisant le logiciel Image J, elle a été estimée à environ 1mm. L'échantillon Si-Co, solidifié contient deux phases ; Si et CoSi_2 .



Figure IV-20 : Photographie de l'échantillon Zn-Si



Figure IV-21 : Photographie de l'échantillon Co-Si

Conclusion

Conclusion

- Dans la présente étude, basée sur une stratégie thermodynamique, une nouvelle approche a été développée où une synthèse facile de silicium de haute pureté a été réalisée avec succès par réduction magnésiothermique de la silice.
- La silice de départ a d'abord été purifiée avec une lixiviation efficace par HCl pour obtenir un niveau de pureté de 99,87% avec de faibles concentrations de bore et de phosphore. La silice algérienne (EL-AOUANA) pourrait être une matière première plus appropriée et attractive pour la génération de silicium de qualité solaire (SoG-Si).
- L'alumine a été introduite dans le système initial Mg-SiO₂ avec un haut degré de contrôle de la puissance électrique et du rapport molaire Mg/SiO₂. Par conséquent, du silicium pur a été synthétisé sans formation de Mg₂Si dans le produit de réaction. Le mécanisme suggéré nécessite une température de réaction plus basse et un temps de traitement plus court.
- La puissance électrique optimale de 3,75 kW (75% du P maximum) et le rapport optimal Mg/SiO₂ de 2,25: 1 ont été déterminés sur la base du type et de la quantité de produits de combustion selon l'analyse XRD et le raffinement quantitatif Rietveld.
- Le produit optimal a été purifié par deux étapes de lixiviation acide pour éliminer le MgO, Al et la silice non réduite. Ce traitement acide a créé une structure microporeuse dans la poudre de silicium comme on le voit dans les images MEB. La spectrométrie de masse à décharge lumineuse de la poudre de silicium lixiviée a indiqué que la pureté du produit final était supérieure à 99,96% avec de faibles niveaux de B (0,10 ppm) et de P (0,15 ppm).
- Le silicium produit par cette méthode sera un candidat prometteur en tant que matériau de départ pour la production de silicium de qualité cellule solaire dans le futur.
- La pureté du silicium sera améliorée significativement lorsque le Mg de pureté plus élevée sera utilisé, pour produire SoG-Si à partir de cette technique.

Conclusion

- L'efficacité du Zn et du Co dans l'élimination des impuretés fera l'objet, dans le futur d'une étude complémentaire, en raison des effets favorables de ces deux éléments..

Annexe

A-1 La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS pour Glow Discharge Mass Spectrometry) constitue une des techniques de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les échantillons solides (métaux, semi-conducteurs ...). Les processus physiques mis en jeu dans la décharge lumineuse, la pulvérisation cathodique et le transfert d'énergie par collisions, sont à l'origine de l'atomisation de l'échantillon et de l'excitation et l'ionisation des atomes. Les applications de la GDMS ont été tout d'abord l'analyse en volume de solides conducteurs ainsi que l'analyse isotopique. L'apport de la radiofréquence a permis d'aborder le domaine de l'analyse directe d'échantillons isolants, enfin depuis quelques années, le couplage avec des techniques séparatives a diversifié le domaine d'application aux études de spéciation, l'ionisation douce permettant l'obtention simultanée d'informations élémentaires et moléculaires.

Un spectromètre de masse à décharge lumineuse se compose d'une source à décharge

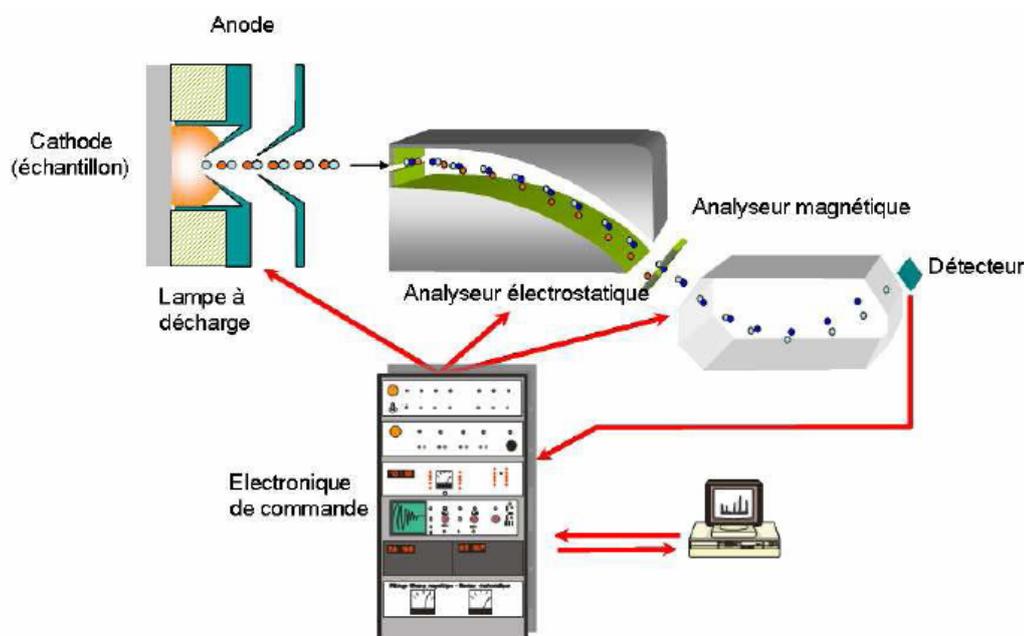


Figure A-1 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse à source à décharge lumineuse [110].

luminescente destinée à former des ions à partir de l'échantillon, d'un spectromètre de masse constitué d'un séparateur de masse et d'un détecteur et enfin d'un système d'acquisition et de traitement des données.

Le principe de la décharge luminescente est qu'une source à décharge luminescente est constituée d'une cathode (l'échantillon), d'une anode et d'un bloc isolant séparant les deux électrodes. Cette source est mise sous pression réduite d'argon. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes provoque l'excitation puis l'ionisation des atomes d'argon. Accélérés par le champ électrique vers la cathode, ces ions argon positifs vont provoquer la pulvérisation de l'échantillon qui se traduit par l'éjection d'atomes constitutifs du matériau et donc l'érosion progressive de l'échantillon ainsi que des électrons secondaires qui, en participant aux collisions d'ionisation, permettent d'entretenir la décharge. C'est dans le plasma ainsi formé qu'une partie des atomes éjectés de la cathode par pulvérisation est excitée et ionisée par différents processus de transfert d'énergie par collision.

Une conséquence importante au niveau analytique est que les phénomènes de pulvérisation et d'ionisation étant indépendants dans le temps et dans l'espace, la GDMS sera peu affectée par les effets de matrice, paramètre très important pour la justesse de l'analyse en phase solide.

Une décharge luminescente peut fonctionner en mode continu (DC), radiofréquence (RF) ou en mode impulsif à partir d'une décharge continue ou RF. La décharge luminescente continue est principalement utilisée pour l'analyse directe de solides conducteurs (métaux, alliages...) et semi-conducteurs. L'analyse d'échantillons isolants est totalement impossible dans ce mode. Pour pallier ce problème, l'utilisation d'un générateur RF permet l'analyse directe d'échantillons solides isolants. Le mode pulsé permet de travailler en résolution temporelle, le plasma obtenu étant transitoire. Les durées d'impulsion sont de l'ordre de 1 μ s à

1ms et sont particulièrement adaptées à l'analyse de couche mince ainsi qu'à la détermination élémentaire d'échantillons «fragiles».

Différentes géométries de lampes à décharge ont été adaptées au couplage avec un spectromètre de masse. Les plus couramment utilisées sont les lampes à cathode creuse similaires à celles employées en absorption atomique. Ce type de source présente un rendement d'ionisation élevé mais est difficilement compatible avec les différentes formes d'échantillon. La lampe à bâtonnet utilise des échantillons préalablement mis en forme d'électrodes et est destinée à l'analyse élémentaire de traces et ultratracés dans les solides. Le troisième type de source permet l'analyse d'échantillons plans et est dérivé des lampes dites « de GRIMM ». Outre l'analyse élémentaire, cette géométrie permet l'analyse en profondeur. La vitesse d'érosion ainsi que la forme du cratère dépendent des paramètres de fonctionnement de la source.

La source à décharge lumineuse a été associée avec les principaux types de séparateurs de masse : quadripôle, secteur magnétique et temps de vol. Les quadripôles ont tout d'abord été utilisés comme alternative à la spectrométrie de masse à étincelles pour l'analyse élémentaire des échantillons conducteurs. Une des principales limitations de la GDMS quadripolaire est sa résolution en masse, de l'ordre d'une unité de masse atomique, qui ne permet pas de résoudre les interférences isobariques dues aux ions polyatomiques. La décharge lumineuse a également été couplée avec l'analyseur à secteur magnétique. Ce type d'appareil, développé dans des laboratoires de recherche, ou commercial (VG 9000) présente une résolution maximale de 9000 (4000 en routine) permettant de résoudre la plupart des interférences spectrales. Le spectromètre à temps de vol est particulièrement bien adapté au couplage avec une source pulsée. En raison des possibilités d'acquisition de spectres extrêmement rapides (typiquement 20 kHz), ce couplage présente des perspectives intéressantes pour l'analyse de surface [110].

Classiquement, la répétabilité et la reproductibilité sont exprimées par l'écart type relatif (RSD) en pourcent sur les mesures d'intensité. Elles dépendent de l'homogénéité de l'échantillon, du niveau de concentration des éléments mesurés et l'analyseur utilisé.

Typiquement, la répétabilité est inférieure à 3 % pour les éléments majeurs et mineurs et de 5 à 10 % pour les éléments présents à l'état d'ultratraces dans un matériau homogène.

A-2. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou encore XRD en anglais pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière ; on la classe dans les méthodes d'analyse physico-chimique. Elle est principalement utilisée pour caractériser l'organisation atomique de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) même si elle peut s'appliquer à des matériaux amorphes (liquides, polymères, verres) ou partiellement cristallisés, la matière amorphe diffusant les rayons X. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Elle permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique brute mais une forme cristallographique différente comme les différentes formes de silice SiO_2 (quartz, cristobalite, ...), les différents aciers (ferritique, austénitique, ...) ou encore les différentes alumines (corindon / alumine α , γ , δ , θ ...). L'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une fine plaquette solide (massif). Des rayons X générés par une source sont dirigés sur la surface incidente de cet échantillon ; un détecteur permet la mesure de l'intensité des rayons X selon la direction.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Les directions dans lesquelles les interférences sont

constructives (figure A-3), appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg:

$$2d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (\text{Eq. A-1})$$

Avec :

- d, distance interréticulaire, c.-à-d. distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ , demi-angle de déviation (angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n, ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ , longueur d'onde des rayons X.

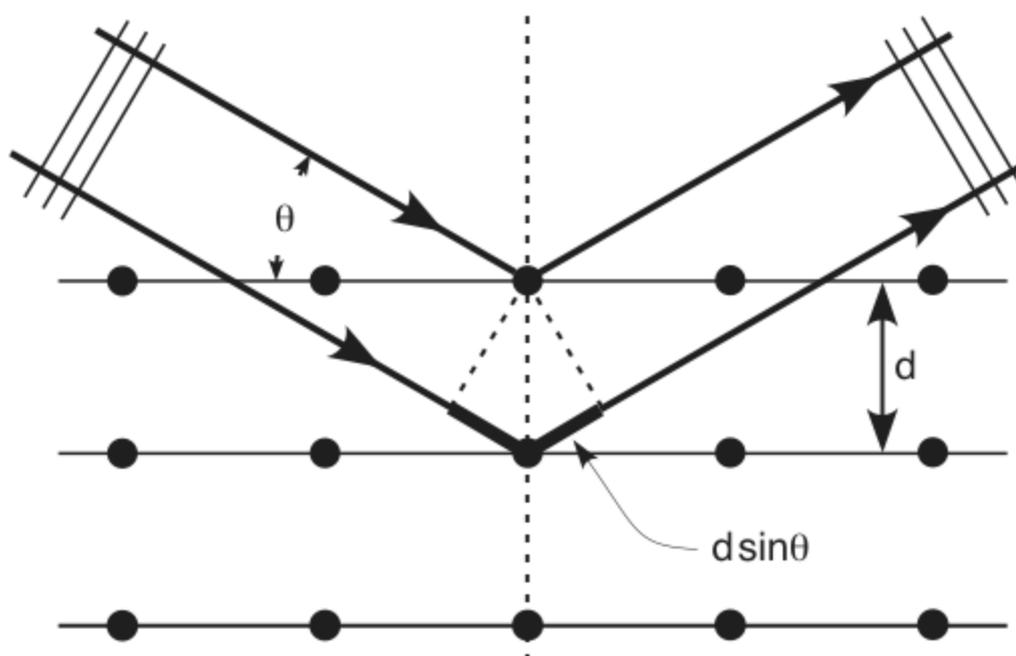


Figure A- 2 : Illustration de la loi de Bragg

A-2.1. Identification de phase

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fut développée au début du XXe siècle de manière indépendante par Albert Hull en 1919 d'une part, et par Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part. En raison de la guerre, la publication et la diffusion des journaux scientifiques étaient difficile ; chronologiquement, c'est Hull qui publia le premier ses travaux, mais la méthode porte le nom de Debye et Scherrer.

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée conduit à des pics de diffraction dans certaines directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction, appelé diffractogramme, forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudres ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue, structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter-réticulaire d (correspondant à une famille de plan $\{hkl\}$) par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en pourcent, 100 % étant la hauteur du pic le plus intense. Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de $d-I$ ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder Diffraction File (PDF) de l'International Centre of Diffraction Data (ex-JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ex-comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches (dont cependant de nombreuses redondances).

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (match) ; on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette procédure. Au final, c'est l'utilisateur qui statue sur la

présence ou l'absence d'un composé : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents pouvant avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. C'est en dernier ressort la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance qui interviennent.

Dans certains domaines comme le suivi de la production pharmaceutique, il s'agit simplement de vérifier que seules les phases souhaitées ont été obtenues (problème des polymorphes).

Dans ce contexte, il convient d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée).

Dans le cas plus complexe d'un produit totalement inconnu dont l'identification de toutes les phases est recherchée, l'expérimentateur est confronté principalement à trois problèmes :

- 1 - l'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale :
 - la position en 2θ des pics d'une phase peut être décalée : il peut s'agir d'un problème d'alignement du diffractomètre, un problème de hauteur de la surface de l'échantillon ou encore un problème de variation des paramètres de la maille cristalline en raison de contraintes internes ;
 - les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées : orientation préférentielle (texture), nombre de cristallites insuffisants pour obtenir une bonne statistique, superpositions de pics.
- 2 - le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions.
- 3 - le diffractogramme est à comparer avec de nombreuses fiches de référence.

Les premiers programmes d'aide à l'identification de phases sont apparus au milieu des années 1960, avec des limitations inhérentes à la qualité des diffractogrammes et aux capacités de calcul des ordinateurs : les programmes devaient considérer des possibilités d'erreur importantes sur les valeurs N de d et de I .

M. C. Nichols [JEN 96, JON 65] adapte ainsi l'algorithme d'Hanawalt en 1966. G. G. Johnson Jr. et V. Vand adoptent quant à eux une approche résolument nouvelle en 1965 [JEN 96, NIC 66] : ils comparent de manière systématique toutes les fiches de la base de données avec la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme, et donnent une note à la fiche (FOM, Figure Of Merit). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de note de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers), classés selon le nombre de pics communs à la fiche et à la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme, puis selon la note. En 1982, le fabricant Philips développe un algorithme propriétaire (non publié) construit sur la méthode des moindres carrés [SCH 82] : la note pour chaque fiche est calculée en fonction de l'écart entre les pics de la fiche de référence et la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme.

L'amélioration récente la plus importante a eu lieu en 1986 [CAU 88, IAN 96, JEN 96], avec le programme commercial Eva (suite logicielle DIFFRAC-AT, puis DIFFRACplus) de la société Socabim, une PME française travaillant alors essentiellement pour le fabricant Siemens. Cet algorithme propriétaire (non publié) reprend la logique de Johnson et Vand ; cependant, il ne se contente pas d'extraire une liste de pics du diffractogramme, mais compare chaque fiche avec le diffractogramme lui-même pour donner une note à la fiche (plus la fiche correspond au diffractogramme, plus la note est basse). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers) ; l'utilisateur superpose ensuite les fiches (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme pour déterminer les fiches qu'il retient. Ainsi, l'algorithme utilise la totalité des points mesurés, et notamment la ligne de fond, au lieu de se contenter d'une liste restreinte de sommet de pics ; il prend en compte la superposition des pics (si le bâton d'une fiche se trouve dans une zone où le signal est au-dessus de la ligne de fond, peu importe qu'il soit seul ou qu'il y ait d'autres bâtons) et permet

de détecter les phases minoritaires. D'autres sociétés ont par la suite développé des algorithmes similaires.

A-3.2 : Quantification de phase

Deux méthodes sont principalement utilisées afin de déterminer la proportion des différents composants d'un matériau. La plus utilisée reste de loin la méthode des surfaces de pic, plus simple à mettre en œuvre que la méthode du rapport d'intensité de référence qui nécessite un étalonnage.

a - Méthode des surfaces de pic

La théorie de la diffraction sur un cristal indique que dans un mélange, la surface nette des pics d'une phase (dite aussi « intensité intégrale ») est proportionnelle à la concentration de la phase moyennant un terme d'absorption : les rayons X sont absorbés par la matière selon une loi de Beer-Lambert. On peut donc écrire une loi de la forme :

$$c_i = m_i \cdot I_i \cdot A. \quad (\text{Eq. A-2})$$

où :

- c_i est la concentration de la phase i ;
- I_i est l'intensité intégrale d'un pic donné de i ;
- m_i est un coefficient d'étalonnage, une constante de du couple appareil/phase ;
- A est le terme d'absorption, qui est le même pour toutes les phases (puisque l'on travaille en rayonnement monochromatique).

Le coefficient d'étalonnage évolue avec l'âge de l'appareil, et notamment le vieillissement du tube à rayons X. On peut s'affranchir de l'absorption de deux manières (méthodes de Chung) :

- en introduisant un étalon interne : si l'échantillon est sous forme de poudre, on peut mélanger une quantité donnée et connue d'une phase stable r , et l'on travaille alors en rapport d'intensité et de concentration :

$$\frac{c_i}{c_r} = \frac{m_i \cdot I_i \cdot A}{m_r \cdot I_r \cdot A} = \frac{m_i}{m_r} \cdot \frac{I_i}{I_r} \quad (\text{Eq. A-3})$$

- en utilisant une équation supplémentaire : si toutes les phases sont mesurables et mesurées, la somme des concentrations est égale à 100 %, on a alors autant d'équations que d'inconnues.

b – Rapport d'intensité de référence

Si l'on choisit une méthode de préparation de référence avec un étalon interne donné, il est possible d'établir un coefficient d'étalonnage par défaut ; c'est la méthode dite RIR, pour « rapport d'intensité de référence » (ou « *reference intensity ratio* » en anglais).

La méthode qui fait référence est la suivante :

- l'échantillon est préparé sous forme de poudre ;
- il est mélangé avec 50 % en volume de corindon avant mesure ;
- il est procédé au rapport entre le pic le plus grand de la phase de l'échantillon et le pic le plus grand de corindon.

Ce rapport d'intensité est noté I/I_{cor} , et constitue le coefficient d'étalonnage de référence. Si maintenant on considère les équations ci-dessus, on a, comme $c_i = c_{cor}$:

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = 1 = \frac{m_i}{m_{cor}} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}} \quad (\text{Eq. A-4})$$

$$\frac{m_i}{m_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i} \quad (\text{Eq. A-5})$$

Dans le cas général $c_i \neq c_{cor}$, on a donc :

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}} \quad (\text{Eq. A-6})$$

En faisant le rapport pour deux phases i et j , on obtient :

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = \frac{(I/I_{cor})_j}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_j} \quad (\text{Eq. A-7})$$

On voit alors que la concentration et l'intensité du corindon disparaissent des équations. On peut donc mesurer l'échantillon inconnu sans ajouter de corindon et utiliser tout de même les coefficients d'étalonnage établis avec le corindon.

Cette méthode est dite « semi-quantitative » car il n'est pas possible de définir l'erreur commise sur la mesure. En effet, comme les échantillons de référence n'ont pas la même nature que l'échantillon inconnu et n'ont pas subi la même préparation, il n'est pas possible d'utiliser l'écart type obtenu sur l'étalonnage pour avoir une estimation de l'erreur. Par ailleurs, l'écart type sur l'étalonnage n'est en général pas fourni.

3.1.3 Méthode d'affinement de Rietveld

La méthode de Rietveld [RIE 70] peut également permettre une quantification de phase mais apporte de nombreuses autres informations. Méthode sans étalon, elle nécessite cependant d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision (la mesure est donc couteuse en temps), contrairement à la méthode de l'intensité intégrale qui permet de ne mesurer que des plages de quelques degrés autour des pics intéressants. La méthode de Rietveld reste cependant la seule exploitable dans le cas où l'utilisation de pics isolés est impossible ou délicate (problèmes de superposition de pics).

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

La base de la méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. A partir de la connaissance de la structure du cristal, de la nature et la position des atomes au sein de la maille, des facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion de Rayleigh des rayons X sur les atomes) et des coefficients d'absorption, elle permet la détermination de la position des pics de diffraction ainsi que leur surface à un facteur près (facteur dépendant de la source de

rayonnement, du rendement du détecteur ...). Une possible orientation préférentielle (texture) est également à prendre en compte

Pour obtenir informatiquement le spectre théorique voulu, l'expérimentateur peut affiner plusieurs paramètres :

- les paramètres de maille ;
- le taux de cristallinité ;
- la forme des pics (Gaussien ou Lorentzien) ;
- la forme du pied des pics (Coefficients de Caglioti) ;
- le bruit de fond (polynôme de degré 5 en général) ;
- le décalage d'origine ;
- le facteur d'échelle.

Pour simuler la forme de chaque pic, il est possible de recourir à une fonction mathématique a priori, sans signification particulière, par exemple une fonction gaussienne, ou mieux encore une pseudo fonction de Voigt ou une fonction de Pearson, et d'affiner sa largeur H. Il convient en fait d'affiner la largeur de chacun des pics du diffractogramme. Cependant, cette largeur suit une loi dépendant de la position 2θ du pic ; les largeurs des pics appartenant à une même phase répondent donc à une même loi dont il s'agit d'affiner les paramètres. La loi typique pour la diffractométrie X est :

$$H(2\theta) = H_0 + \frac{H_1}{\cos \theta} + H_2 \cdot \tan \theta \quad (\text{Eq. A-8})$$

Ainsi, seuls trois paramètres de largeurs sont à déterminer par phase, quel que soit le nombre de pics. Dans la pratique, on tente de faire correspondre le diffractogramme simulé vers un diffractogramme théorique étendu (2θ typiquement compris entre 0 et 90 - 120°). L'algorithme d'ajustement de paramètres utilisé, appelé fitting en anglais, est un algorithme visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur.

On utilise en général le facteur de fiabilité pondérée (weighted reliability factor) R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{cal})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{exp2}}} \quad (\text{Eq. A-9})$$

où $w_i = 1/I_i^{exp}$ est le poids attribué au point i .

Si la simulation était parfaite, le facteur de fiabilité aurait une valeur dépendant du rapport signal sur bruit. Si la source de rayonnement est un générateur de rayons X, on sait que le bruit suit une loi de Poisson : son écart type est égal à la racine carrée du nombre de coups cumulé à chaque point. On peut ainsi définir un facteur de fiabilité minimal R_0 . La fonction R_{wp}/R_0 doit normalement tendre vers 1.

Avec cette méthode, il est possible de simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification. Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit).

La méthode de Rietveld peut être utilisée pour déterminer la structure d'un cristal ; c'est une méthode alternative aux clichés de Laue sur des monocristaux. La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes dédiés qui procèdent en général par essai-erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possible et détermine le groupe d'espace qui correspond le mieux. Les paramètres de maille sont alors déterminés. Cette étape

est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indices de Miller (hkl). La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille. Pour aider le programme à converger, il convient éventuellement d'indiquer des contraintes :

- en forçant la position de certains atomes, avec une tolérance.
- en forçant des atomes à rester groupés comme des sortes de molécules, on parle de « corps rigides » (rigid body).

Enfin, dans la méthode dite du recuit simulé (simulated annealing), les atomes sont placés au hasard, le processus de traitement est lancé et s'arrête à la convergence de l'algorithme ; cette opération est répétée plusieurs fois, la solution retenue est celle aboutissant au plus faible facteur de fiabilité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] B. Sopori, Silicon Solar-cell processing for minimizing the influence of impurities and defects, *J. Electron. Mater.* 31 (2002), 972–980
- [2] A. Müller, M. Ghosha, R. Sonnenschein, P. Woditsch, Silicon for photovoltaic applications, *Mater. Sci. Eng., B* 134 (2006) 257-262.
- [3] Mara,C.;Herring,B.;Hont,P.*Handbook of semiconductor silicon technology; Publications Park Ridge: New Jersey, 1990.*
- [4] D. Lynch, Winning the global race for solar silicon. *Solar Cell Silicon, JOM*, 61 (2009) 41-48.
- [5] Nandi, K. C.; Mukherjee, D.; Biswas, A. K.; Acharya, H. N. *J. Mater. Sci. Lett.* 1993, 12, 1248–1250. <https://doi.org/10.1007/BF00506325>.
- [6] L.A. Dvorina, O.I. Popova and N.A. Derenovskaya, Sintered materials and components: preparation and some chemical properties of magnesium silicide. Translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*, 77/5 (1969) 29-32.
- [7] Allan, S. M. Master's Thesis, Georgia Institute of Technology USA, 2005.
- [8] Zulumyan, N. H., Isahakyan, A. R.; Hovhannisyan, Z. H.; Torosyan, A. R. *Magnesium Technology 2006*, in: Luo, A. A.; Neelameggham, N. R.; Beals R. S. Ed(s).; The Minerals, Metals & Materials Society (TMS):Warrendale, PA, 2006, pp. 351–354
- [9] Rapport de l'agence internationale de l'énergie IEA (International Energy Agency), IEA PVPS Task 1, *Trends in photovoltaic applications*, Report IEA-PVPS T1- 15:2006.
- [10] W. Hoffmann, « *PV solar electricity industry: Market growth and perspective* », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) p.3285.
- [11] B. A. Andersson, “*Materials availability for large scale thin-films photovoltaics*”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8 (2000) p.61.
- [12] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, “*a new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*”, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) p.676.

Références bibliographiques

- [13] EurObserv'ER 2008, PV News, mars 2008.
- [14] J. Makower, R. Pernic, C. Wilder, «*Clean Energy Trends 2008* ».
- [15] J. Bultman, B. Geerligs, *Solar Grade Silicon : show stopper or infinite source*, seminar, (2005).
- [16] Online monitoring of *polysilicon production in photovoltaic industry*. Available: http://www.sea.siemens.com/us/internetdms/ia/AppliedAutomation/AppliedAutomation/docs/CS_Energy_Polysilicon_EN.pdf, Accessed January 2009
- [17] A.A. Istratov, T. Buonassisi, M.D. Pickett, M. Heuer, E.R. Weber, *Control of metal impurities in "dirty" multicrystalline silicon for solar cells*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, vol. 134, pp. 282-286, 2006.
- [18] F. Dubrous, J. C. Anglézio, *Structure and behaviour of metallurgical silicon*, Electric furnace conference proceedings, (1990) p.241.
- [19] A. Schei, J. Kr.Tuset, H. Tveit, *Production of high silicon alloys*, edition Tapir, (1998)
- [20] C. Dumay, *Etude de l'affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosiliciums*, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [21] D. Wang, S. Shi, Aluminothermic reduction of silica for the synthesis of alumina-aluminum-silicon composite, *J. Mater. Syn. Proc.* 9 (2002) 241-246.
- [22] S. E. Sadique, *Production and Purification of Silicon by Magnesiothermic Reduction of Silica Fume*, Master's Thesis, University of Toronto, 2010.
- [23] P. Mishra, A. Chakraverty, H. D. Banerjee, *Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash*, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 4387-4391.
- [24] Z. Bao, M. R. Weatherspoon, S. Shian, Y. Cai, P. D. Graham, S. M. Allan, G. Ahmad, M. B. Dickerson, B. C. Church, Z. Kang, H. W. Abernathy, C. J. Summers, M. Liu, K. H.

Sandhage, *Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas*, Nature 446 (2007) 172-175

[25] D. N. Bose, P.A. Govin Pacha Ryulu, H.D. Banerjee, Large grain polycrystalline silicon from rice husk, Solar Energy Mater. 7 (1982) 319-321.

[26] H.D. Banerjee, S. Sen, H.N. Acharya, *Investigation on the production of silicon from rice husks by the magnesium method*, Mater. Sci. Eng. 52 (1982) 173-179.

[27] N. Ikram, M. Akhter, *X-Ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash*, J. Mater. Sci. 23 (1988) 2379 – 2381.

[28] M. Barati, S. Sarder, A. McLean, R. Roy, *Recovery of silicon from silica fume*. J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 18–23.

[29] C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, *Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 745–750.

[30] W. Chen, Z. Fan, A. Dhanabalan, C. Chen, C. Wang, *Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A1055-A1059 .

[31] H. H. Nersisyan, H. I. C.W. Won, Won, *Metals Mater. Int.* 2007, 13, 379–384.

[32] J. H. Lee, H. H. Nersisyan, C.W. Won, D. Belov, I. P. Borovinskaya; A. G. Merzhanov, *Int. J. SHS.* 2002, 11, 245–255.

[33] C. W. Won,; H. H. Nersisyan, C. Y. Shin, J. H. Lee b, *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 126, 166–170.

[34] C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, H. H. Lee, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 3201–3206.

[35] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, et al. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 310–315.

Références bibliographiques

- [36] J. K. Yoo, J. Kim, Y. S. Jung, K. Kang, *Adv. Mater.* 2012, *24*, 5452–5456.
- [37] M. Ibisate, D. Golmayo, C. Lopez, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 2899–2902.
- [38] D. P. Wong, H. T. Lien, Y. T. Chen, K. H. Chen, L. C. Chen, *Green Chem.* 2012, *14*, 896–900.
- [39] K. C. Nandi, D. Mukherjee, A. K. Biswas, H. N. Acharya, *J. Mater. Sci. Lett.* 1993, *12*, 1248–1250.
- [40] L. A. Dvorina, O. I. Popova, N. A. Derenovskaya, (*Translated*) *Poroshk. Metall.* 1969, *77*, 29–32.
- [41] S. M. Allan, Master's Thesis, Georgia Institute of Technology USA, 2005.
- [42] N. H. Zulumyan, A. R. Isahakyan, Z. H. Hovhannisyan, A. R. Torosyan, *Magnesium Technology 2006*, in: Luo, A. A.; Neelameggham, N. R.; Beals R. S. Ed(s).; The Minerals, Metals & Materials Society (TMS):Warrendale, PA, 2006, pp. 351–354
- [43] S. Pizzini, M. Acciarri, S. Binetti, *From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics*, *Phys. Stat. Sol. (A)* 202, No. 15 (2005) p.2928.
- [44] A. I. Nepomnyaschikh, A. V. Zolotaiko, B. A. Krasin, I. A. Eliseev, *Direct Production of Multicrystalline Solar Silicon from High Purity Metallurgical Silicon*, Silicon for the Chemical Industry VI, Loen, Norway, 2002.
- [45] B. R. Bathey and M. C. Cretella, *Review Solar-Grade Silicon*, *Journal of Materials Science*, vol. 71, pp. 3077-3096, 1982.
- [46] Cours de physique de Medi@tice Nancy, http://www.cyber.uhp-nancy.fr/demos/PHYS-02/chap2/cours_2_4.html.
- [47] L. Crossman, J. Baker, *Polysilicon technology, Semiconductor silicon*, *Electrochem. Soc.*, (1977) 18.

Références bibliographiques

- [48] M. J. Wild-Scholten, E. A. Alsema, *Environmental Life Cycle Inventory of Crystalline Silicon Photovoltaic Module Production*, rapport ECN (2006), http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06002-LCI_data-cSiPV-pub-v1.xls
- [49] E. Øvrelid, B. Geerligs, A. Wærnes, O. Raaness, I. Solheim, R. Jensen, K. Tang, S. Santeen, B. Wiersma. Solar Grade Silicon by a Direct Metallurgical Process Silicon for the Chemical Industry VIII Trondheim, Norway, June 12-16, 2006.
- [50] W. G. Pffan, *Zone Melting*. New York Wiley, 1958.
- [51] J. R. Davis, A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D Blais, P. R Choudhury, J.R McCormick and A.C Mellonkope, *Impurities in Silicon Cells*, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. ED-27, pp. 677-687, 1980.
- [52] F. A. Trumbore, *Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon*, The Bell System Technical Journal, vol. 39, pp. 205-233, 1960.
- [53] D. Morvan and J. Amouroux, *Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with a reactive plasma process*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 1, pp. 397-418, 1981.
- [54] T. Ikeda and M. Maeda, *Purification of electron beam metallurgical button melting silicon for solar-grade silicon*, ISIJ International, vol. 32, pp. 635-42, 1992.
- [55] Y. Delannoy, C. Alemany, K. I. Li, P. Proulx and C. Trassy, *Plasma-refining process to provide solar-grade silicon*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 72, pp. 69–75, 2002.
- [56] H. Baba, N. Yuge, Y. Sakaguchi, M. Fukai, F. Aratani, and Y. Habu, in *Proc of 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon, 1991, p. 286.

Références bibliographiques

- [57] E. Enebakk, G. M. Tranell, R. Tronstad, *A calcium-silicate based slag for phosphorus and boron removal from molten silicon*, brevet PCT/ NO03 /00091 (2003).
- [58] N. Yuge, H. Baba, Y. Sakaguchi, K. Nishikawa, H. Terashima, F. Aratani; *Purification of metallurgical silicon up to solar grade*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34 (1994) 243-250.
- [59] H. M. Liaw, F. S. D'Aragona, *Purification of metallurgical-grade silicon by slagging and impurity distribution*; *Solar Cells*, 10 (1983) 109 – 118.
- [60] A. Schei, *High Purity Silicon Production*, International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys, August 26-28, 1985. Trondheim, Norway.
- [61] J.M. Juneja, T. K. Mukherjee; *A study of the purification of metallurgical grade silicon*, *Hydrometallurgy*, 16 (1986) 69-75.
- [62] T. Shimpo, T. Yoshikawa, K. Morita, *Thermodynamic Study of the Effect of Calcium on Removal of Phosphorus from Silicon by Acid Leaching Treatment*”, *Metallurgical and Materials Transactions B* 35 (2004) p.277.
- [63] L. M. Litz, S. A. Ring, R. A. Mercuri, *Crystallization of pure silicon from molten aluminium*, *Chemical Engineering Progress, Symposium Series*, 65(95) (1969) p.91.
- [64] K. Morita, Présentation au 3ème workshop on reactive metal processing, Cambridge, (2007),
http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/RMW3/slide/RMW3_08_Morita_H.pdf.
- [65] T. Yoshikawa, K. Morita, *Boron removal in the solidification refining of Si with Si-Al melt*, *Advanced processing of metals and materials volume 1- Thermo and physicochemical principles*, San Diego 2006, p.673.

Références bibliographiques

- [66] S. M. Karabanov, E. B. Trunin, V. V. Prikhodko, *Study of solar-grade silicon production technology by the method of carbothermic reduction*, Electronic Proceedings of the 19th European PVSEC, Paris, 2004.
- [67] L. J. Geerligts, G. P. Wyers, R. Jensen, O. S. Raaness, A. N. Waernes, S. Santén, A. Reinink, *Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology*, 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Breckenridge CO, USA, 11-14 August, 2002.
- [68] R. Einhaus, J. Kraiem, F. Cocco, Y. Caratini, D. Bernou, D. Sarti, G. Rey, R. Monna, C. Trassy, J. Degoulange, Y. Delannoy, S. Martinuzzi, I. Périchaud, M. C. Record, P. Rivat. *PHOTOSIL – Simplified Production of Solar Silicon from Metallurgical Silicon*. 21st PVSEC European Conference, Dresden, 2006.
- [69] Y. Delannoy, C. Alemany, K. -I. Li, and C. Trassy, *Plasma-refining process to provide solar-grade silicon*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 72 (2002) pp 69–75.
- [70] P. Grumberg, *Silicium PGS. Vers la révolution des panneaux solaires*, Science et vie. Edition septembre 2005.
- [71] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, M. Lemiti, *Iso-carrier density comparison of compensation effects on highly doped solar grade silicon solar cells*, Proceedings of the 25th PVSEC European Conference, Valencia, 2010.
- [72] E. Øvrelid, B. Geerligts, A. Wærnes, O. Raaness, I. Solheim, R. Jensen, K. Tang, S. Santeen, B. Wiersma, *Solar Grade Silicon by a Direct Metallurgical Process Silicon for the Chemical Industry*, VIII Trondheim, Norway, June 12-16, 2006.
- [73] S. Rein, J. Geilker, W. Kwopil, G. Emanuel, I. Reis, A.-K. Soiland, S. Grandum, R. Tronstad, *Cz-silicon wafers and solar cells from compensated solar-grade silicon feedstock: potential and challenges*, 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 06-10 September 2010, Valencia, Spain.

Références bibliographiques

- [74] N.Yuge et al., *Purification of metallurgical silicon up to solar grade*, Solar Energy Materials and Solar Cells 34 (1994) 243-250.
- [75] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, and P. R. Mei. *New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon*, A review. Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (2002) 418-424.
- [76] J. Amouroux, D. Morvan, *Production of high-purity silicon ingot*, USA Patent 4399116-28/07/1981.
- [77] N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi et Y. Kato, *Boron Removal in Molten Silicon by a Steam-Added Plasma Melting Method*, Materials Transactions, 45 (3) (2004) p.858.
- [78] C. Alemany, C. Trassy, B. Pateyron, K. -I. Li, Y. Delannoy, *Refining of metallurgical grade silicon by inductive plasma*, Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) p.41.
- [79] G. Flamant, V. Kurtcuoglu, J. Murray, A. Steinfeld, *Purification of metallurgical grade silicon by a solar process*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2006) p.2099.
- [80] K. Hanazawa, N. Yuge, Y. Kato, *Evaporation of Phosphorus in Molten Silicon by an Electron Beam Irradiation Method*, Materials Transactions, Vol. 45 (2004) p.844.
- [81] G. Burns, J. Rabe, S. Yilmaz, *Method of removing impurities from metallurgical grade silicon to produce solar grade silicon*, brevet PCT/US2004/027846, (2004).
- [82] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. British Library, 2002.
- [83] J.D. Murphy, P.R. Wilshaw, B.C. Pygall, S. Senkader, and R.J. Falster, J. Appl. Phys. 100, 103531, (2006).
- [84] P.J. Cousins, D.D. Smith, H.C. Luan, J. Manning, T.D. Dennis, A. Waldhauer, K.E. Wilson, G. Harley, G.P. Mulligan, *Gen III : improved performance at lower cost*, 35th IEEE PVSC, Honulu, HI, June 2010.

Références bibliographiques

- [85] T. Schutz-Kuchly, *Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques*, Thèse, Université PAUL CEZANNE, 2011.
- [86] J. Kraiem, R. Einhaus, F. Lissalde, S. Dubois, N. Enjalbert, B. Drevet, F. Servant, D. Camel, *Innovative Crystallisation of Multi-Crystalline Silicon Ingots from different types of Silicon Feedstock*, Proceedings of the 23rd PVSEC European Conference, Valencia, 2008.
- [87] D. Niinobe, K. Nishimura, S. Matsuno, H. Fujioka, T. Katsura, T. Okamoto, T. Ishihara, H. Morikawa, S. Arimoto, *Honeycomb structured multi-crystalline silicon solar cells with 18.6 % efficiency via industrially applicable laser-process*, 23rd PVSEC European Conference, Valencia, 2008.
- [88] L. Daniel Reger, R. Scott Goode et E. Edward Mercer, Livre *Chemistry, Principles and Practice*, 2e édition, Saunders College Publishing, 2001.
- [89] C. John Kotz et Jr. Paul Treichel, Livre *Chemistry and Chemical Reactivity*, 4e édition, Saunders College Publishing.
- [90] F. A. Trumbore, "Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon," *The Bell System Technical Journal*, vol. 39, pp. 205-233, 1960.
- [91] J. H. Aalberts and M. L. Verheijke, "The solid solubility of nickel in silicon determined by neutron activation analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 1, pp. 19-20, 1962. 86
- [92] M. K. Bakhadyrkhanov, B. I. Boltaks and G. S. Kulikov, *Soviet Physics Solid State*, vol. 12, p. 144, 1970.
- [93] H. Feichtinger and R. Czaputa, "Energy levels and solubility of interstitial chromium in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 39, pp. 706-8, 1981.
- [94] R. H. Hopkins, "Effect of impurities on silicon solar-cell performance," presented at the Flat-plate Solar Array Project Worskshop on Low-cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, Nevada, 1986.

Références bibliographiques

- [95] W. Lin and D. W. Hill, "Oxygen segregation in Czochralski silicon growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 1082-1085, 1983.
- [96] L. Ottem, "Solubility and thermochemical data of oxygen and carbon in liquid alloys of silicon and ferrosilicon," SINTEF, Trondheim, Norway STF34 F93027, 1993.
- [97] H. Sigmund, "Solubilities of Magnesium and Calcium in Silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 2809-2812, 1982.
- [98] T.B. Massalski, H. Okamoto and P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition*: ASM International, 1990.
- [99] L. Hu, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, H. Zhang, "Purification of metallurgical-grade silicon by Sn-Si refining system with calcium addition", *Separation and Purification Technology* 118 (2013) 699–703
- [100] Corp. Coulter, Coulter SA 3100TM Series surface area and pore size analyzers. Florida, USA, 1996.
- [101] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [102] I.C. Madsen, R.J Finney, R.C.A. Flann, M.T. Frost and B.W. Wilson, *Quantitative Analysis of High-Alumina Refractories Using X-ray Powder Diffraction Data and the Rietveld Method*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (1991), 619-624.
- [103] J. A. Dean, *Lange's Handbook of chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, 1999; pp. 6/81–6/147.
- [104] M. W. Jr. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed.; American Institute of Physics: New York, 1998, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9, pp.1–1951.
- [105] N. Yalçın, V. Sevinç, *Ceramics Int.* 2001, 27, 219–224.

Références bibliographiques

- [106] C. Real, M. D. Alcala, J. M. Criado, *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 2012–2016.
- [107] J. B. Holt, Z. A. Munir, Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment, *J Mat Sci*, 21 (1986) 251–259.
- [108] H. Yong, Y. Hong, C. Guo-xiang, *Spec. Casting Nonferrous Alloys*. 2008, 28, 239–242.
(in Chinese)
- [109] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey, 2011. pp. 172
- [110] V. P. Marta, et al., "Analytical potential of a glow discharge chamber coupled to a time of flight mass spectrometer for qualitative in depth profile analysis," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, pp. 612-617, 2003.