

## EFFET DU GETTERING SUR LA LONGUEUR DE DIFFUSION DES PLAQUETTES DE SILICIUM SEMICRISTALLIN "SOPLIN"

Reçu le 19/08/2001 – Accepté le 06/04/2003

### Résumé

L'effet des diffusions du phosphore à haute température ( $T = 900^{\circ}\text{C}$ ) sur la longueur de diffusion ( $L_n$ ) des plaquettes de silicium semicristallin SOPLIN (Solidification by Planar Interface) est déterminé par la mesure de la réponse spectrale de la photopile réalisée sur le matériau traité. L'influence de ces recuits sur les paramètres photovoltaïques est enregistrée dans les caractéristiques courant - tension sous éclairage simulé et la réponse spectrale.

**Mots clés:** diffusion, gettering, longueur de diffusion, cellule solaire, silicium.

### Abstract

The effect of high temperature processing ( $T = 900^{\circ}\text{C}$ ) on the minority carrier diffusion length  $L_n$  of SOPLIN (Solidification by Planar Interface) multicrystalline silicon is determined by spectral response measurements of photocells performed on the material. Thermal processing effects on photovoltaic properties have been shown also on current - voltage characteristics under simulated illumination and on the photocell spectral response.

**Keywords:** diffusion, gettering, diffusion length, solar cell, silicon.

A. MOUHOB

B. MAHMOUDI

Laboratoire des Cellules Photovoltaïques  
Unité de Développement de la  
Technologie du Silicium (UDTS)  
2, Boulevard Frantz Fanon  
B.P 399, Alger-Gare  
Alger, Algérie

### ملخص

إن تأثير انتشار الفوسفور بدرجات حرارة عالية ( $900^{\circ}\text{C}$ ) على طول انتشار حاملات الشحنة الكهربائية داخل صفحات السيليسيوم النصف المتبلور قد حددت بقياس الرد الطيفي للخلية الشمسية المصنوعة من المادة المعالجة.

أثار هذه المعالجة على المعاملات الفطوفولطية قد سجلت على منحي الميزات الكهربائية (تيار- ضغط) وكذلك على الرد الطيفي للخلية الشمسية مستعملين في قياسهما حاكمي شمسي.

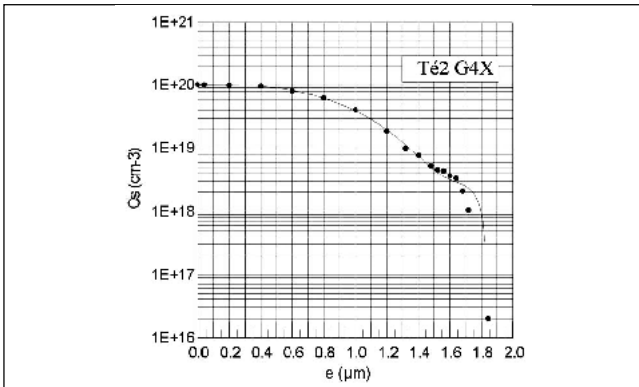
**الكلمات المفتاحية:** الانتشار، تفخيخ، طول الانتشار، خلية شمسية سيليسيوم.

Le silicium multicristallin est considéré parmi les matériaux semi-conducteurs massifs les plus en vue pour la fabrication, à moindre coût, de cellules solaires à usage terrestre. Il se caractérise par des propriétés électroniques proches de celles du monocristal, surtout après la mise au point de la technique de croissance SOPLIN permettant d'obtenir des plaquettes dont la dimension des grains dépasse largement le centimètre carré [1]. Cependant, la multitude de joints de grains et les concentrations élevées en impuretés résiduelles qu'il présente constituent des défauts de structure qui dégradent sérieusement ses propriétés électroniques et photovoltaïques [2]. La passivation de l'activité électrique de ces défauts a été étudiée par plusieurs auteurs [3-5] de même que l'influence des traitements thermiques sur leur guérison [6]. Dans le présent travail, nous nous proposons d'examiner l'effet de traitements de diffusion thermique de phosphore sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et sur les propriétés photovoltaïques de photopiles réalisées sur le silicium SOPLIN par un procédé industriel.

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

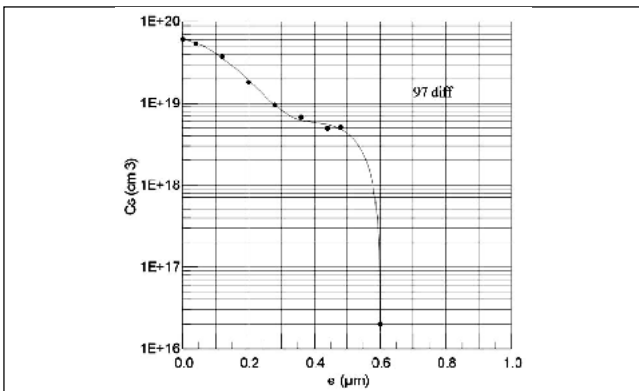
Les plaquettes de silicium multicristallin, objet de cette étude, sont brutes de sciage et d'épaisseur voisine de  $400\ \mu\text{m}$ . Elles sont de type p, dopées au bore et de résistivité comprise entre  $0,4$  et  $2\ \Omega\cdot\text{cm}$ . La taille des grains dépasse le millimètre et les concentrations maximales en oxygène et en carbone sont respectivement  $5\cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  et  $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ . La longueur de diffusion initiale est évaluée à  $90\ \mu\text{m}$  [7]. Pour éliminer les effluents de sciage et les contaminants organiques, les plaquettes sont dégraissées successivement dans des bains de trichloroéthylène à chaud et d'acétone bouillante. Elles sont ensuite rincées abondamment à l'eau désionisée et séchées par un jet d'azote sec. Les plaquettes ainsi traitées sont soumises

à une diffusion de phosphore dans un four à tube ouvert à partir d'une source liquide de  $\text{POCl}_3$  sur les deux faces et à des durées variables (90, 180 et 270 mn). La température de diffusion a été maintenue à  $900^\circ\text{C}$  suite à une étude d'optimisation réalisée par l'équipe de Martinuzzi [8]. Après le décapage de l'excès d'oxyde de diffusion dans un bain d'acide fluorhydrique (1/10), les plaquettes sont amincies, dans une solution à base d'hydroxyde de sodium (NaOH), jusqu'à une épaisseur de l'ordre de  $350\ \mu\text{m}$ , éliminant ainsi toute la région diffusée contenant les impuretés ségréguées. Par la technique de l'oxydation anodique et les courbes d'Irvin [9], nous avons déterminé le profil de l'impureté dopante donné par la figure 1.

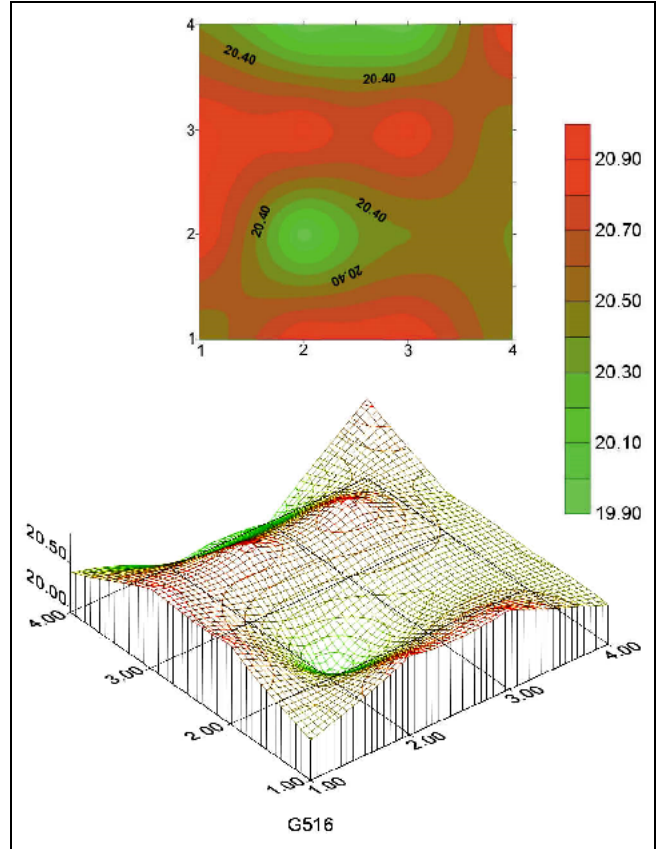


**Figure 1:** Profil de l'impureté dopante dans les plaquettes après gettering.

Ce dernier a conduit à la détermination de la concentration en surface ( $C_s$ ) qui a atteint  $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  avec une profondeur de jonction ( $x_j$ ) voisine de  $2\ \mu\text{m}$ . La formation de l'émetteur est effectuée dans le même four maintenu à une température de  $850^\circ\text{C}$  durant 30 mn. Afin de mettre en évidence le gettering, deux types de plaquettes sont soumises à une diffusion de phosphore dans le four à tube ouvert. Celles qui n'ont subi aucune diffusion préalable sont, par la suite, considérées comme standard. Celles qui ont été diffusées au phosphore sont dites "getterées". La profondeur de jonction ( $x_j$ ) et la concentration en surface sont évaluées par la même technique utilisée pour les plaquettes getterées. Le profil de l'impureté obtenu est donné par la figure 2.



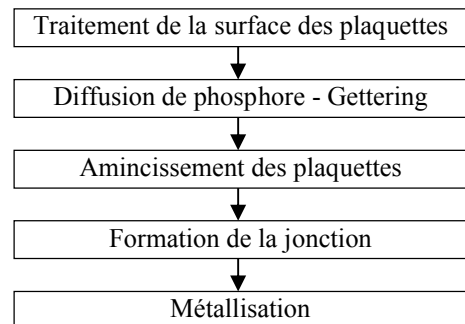
**Figure 2:** Profil de l'impureté dopante dans l'émetteur de la photopile.



**Figure 3:** Uniformité de  $R_{\square}$  sur la surface de la plaquette dispositif de  $50 \times 50\ \text{mm}^2$ .

La profondeur de l'émetteur se situe à  $0,6\ \mu\text{m}$  environ pour les deux types de plaquettes. La résistance superficielle retenue est voisine de  $20\ \Omega/\square$ . Son uniformité sur toute la surface de la plaquette est donnée par la figure 3. Ses variations ne dépassent pas 5 %. Sur les faces arrière et avant de ces structures sont ensuite imprimées, par la technique de sérigraphie, des grilles métalliques. Ces dernières sont respectivement à base d'un alliage d'argent - aluminium et d'argent. Elles subissent ensuite un recuit simultané à  $700^\circ\text{C}$  dans un four à convoyeur.

L'organigramme donné par la figure 4 est discuté dans les références [10] et [11]. Il schématise les principales étapes technologiques de réalisation du dispositif photovoltaïque.



**Figure 4:** Principales étapes technologiques de réalisation du dispositif photovoltaïque.

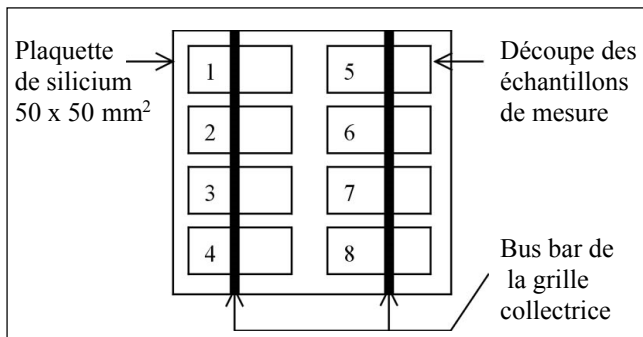
Les photopiles sont ensuite caractérisées sous éclairage simulé et découpées en morceaux le long du bus bar pour la détermination de la longueur de diffusion à partir de la réponse spectrale. La méthode de mesure consiste en la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la base à partir de l'analyse du rendement quantique dans la région des longueurs d'onde élevées comprises entre 850 et 1000 nm. En effet, dans cette gamme de longueur d'onde, les contributions de l'émetteur et de la zone de charge d'espace au rendement quantique sont négligeables par rapport à la base. Par corrélation de la variation spectrale du photocourant avec celle du coefficient d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde, on détermine la longueur de diffusion [12]. La variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est déterminée par:

$$\alpha(\lambda) = (86,074/\lambda - 78,150)^2$$

où  $\lambda$  est en  $\mu\text{m}$  et  $\alpha$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après la caractérisation électrique sous éclairage, les lots de plaquettes getterées et non getterées sont découpés selon la configuration donnée par la figure 5. Afin de vérifier l'homogénéité spatiale, des échantillons de dimension  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  sont découpés le long du bus bar de la grille collectrice sans tenir compte de la structure des grains. La valeur des longueurs de diffusion, pour les quatre process étudiés, est donnée dans le tableau 1 et la figure 6.

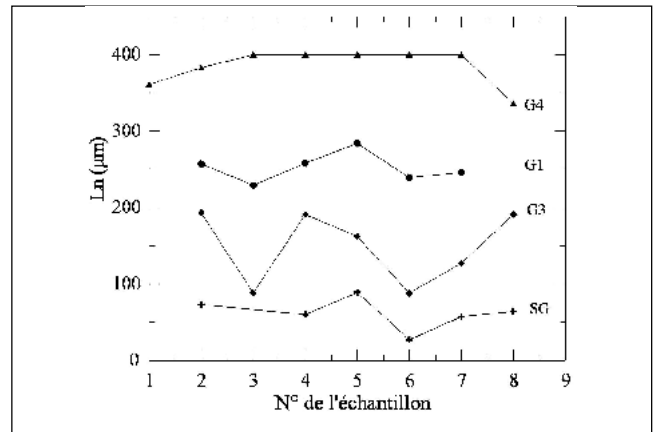


**Figure 5:** Configuration de la découpe des échantillons sur une plaquette de silicium semicristallin  $50 \times 50 \text{ mm}^2$ .

Selon les conditions de diffusion, une variation plus ou moins importante de  $L_n$ , pour chaque point de mesure, est observée. On note cependant pour le process G3 une très forte variation que nous avons attribué, en partie, à la structure et la dimension des grains dans ces régions. Les valeurs les plus élevées ont atteint l'épaisseur de la plaquette dans le cas du gettering G4. Les plaquettes n'ayant pas subies de gettering (SG), conservent, avec une faible amplitude de la fluctuation voisine de celle de G1, une valeur voisine de celle du matériau de base ( $L_n = 90 \mu\text{m}$ ) [7]. Pour une durée de recuit de 90 mn (G4) et quel que soit le point de mesure,  $L_n$  oscille autour de l'épaisseur de la plaquette et présente même un palier pour la quasi-totalité des points de mesure. Lorsque le temps double (G3), on observe une forte oscillation au voisinage de  $200 \mu\text{m}$ , alors que pour G1,  $L_n$  atteint  $300 \mu\text{m}$  avec une meilleure stabilité

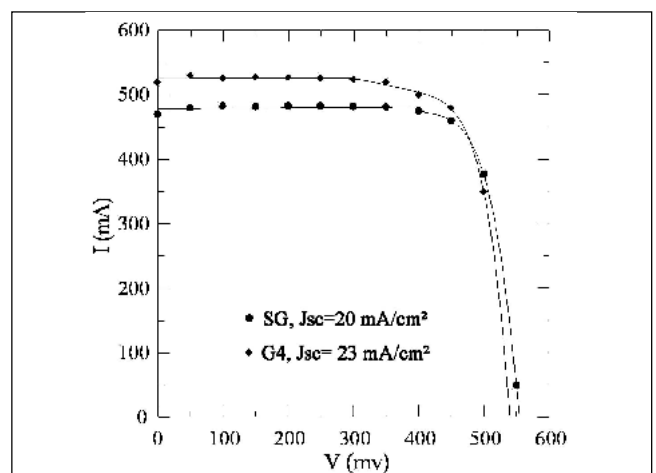
$L_n(\mu\text{m})/ \text{Pt}$	1	2	3	4	5	6	7	8
SG	-	73	-	60	89	27	57	64
G1	-	257	229	258	284	239	246	-
G3	-	193	88	191	162	88	127	191
G4	361	385	400	400	400	400	400	336

**Tableau 1:** Valeurs des longueurs de diffusion, pour les quatre process étudiés.

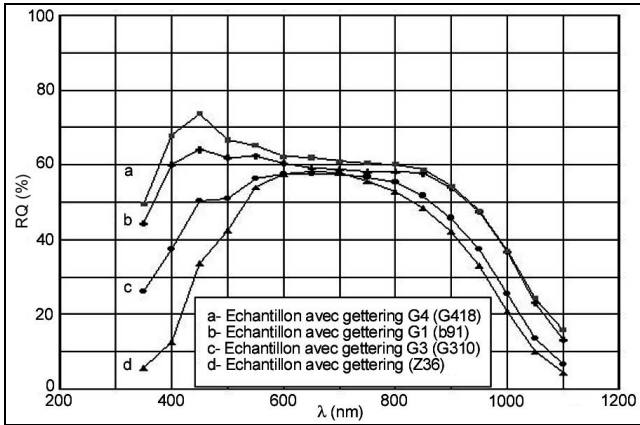


**Figure 6:** Variation de la longueur de diffusion en fonction du point de mesure donné par la figure 4 pour les différents temps de gettering.

comparé à G3 et où le temps de recuit est trois fois plus élevé. Le process G4 conduit donc au temps optimal au delà duquel l'effet du gettering est moindre et qu'une probable redistribution des impuretés s'installe dans le volume selon le modèle proposé par Sopori *et al.* [13]. L'apport de ce traitement thermique sur la densité de courant de court-circuit est donnée par la figure 7. Il est supérieur à 13 %. Une augmentation conséquente sur  $RQ(\lambda)$ , donnée par la figure 8, est observée aux courtes longueurs d'ondes ( $0,35 - 0,60 \mu\text{m}$ ) voisine de la profondeur de l'émetteur confirmant ainsi celle obtenue dans la figure 7. Cette caractéristique montre également qu'une quantité non négligeable d'impuretés a été éliminée lors du décapage de la région diffusée lors du gettering.



**Figure 7:** Caractéristiques  $I = f(v)$  sous éclairage simulé d'une photopile avec (G4) et sans (SG) gettering.



**Figure 8:** Réponse spectrale des structures avec et sans gettering.

### CONCLUSION

Nous avons défini une procédure ayant une faible incidence sur le nombre d'étapes technologiques du procédé classique de recuit dans un four à tube ouvert et qui permet d'améliorer considérablement les propriétés électriques des plaquettes de silicium multicristallin. Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires atteignent l'épaisseur de la plaquette ce qui conduit à une augmentation appréciable du courant de court circuit du dispositif photovoltaïque. De même, il a été observé sur la réponse spectrale des structures, une amélioration constante du rendement quantique au niveau de la fenêtre d'entrée dans la gamme des longueurs d'onde 0,35 - 0.6  $\mu\text{m}$ .

### REFERENCES

- [1]- Koch W., Krumbe W., Swirtlich I.A., Proc. of 11<sup>th</sup> European PVSEC, Montreux (Switzerland), 12-16 oct., (1992), p.518 .
- [2]- Pizzini S., Acciarri M., Binetti S., Accerboni S., Proc. of 10<sup>th</sup> European PVSEC, Lisbon (Portugal), 8-12 April, (1991), p.670.
- [3]- AkihisaYoshida, Masatoshi Kitagawa, Fuhiyo Tojo, Nobutaka Egashira, Keisuke Nakagawa, Tomio Izumi, Takashi Hirao, Solar cells 34, (1991),p.211
- [4]- Efremov A.A., Klyui N.I., Litovchenko V.G., Popov V.G., Romanyuk A.B. and BRomanyuk.N., *Solid State Phenomena*, 69-70, (1999), p.285.
- [5]- Bhushan Sopori and Yi Zhang, NCPV Program, Review Meeting, Lakewood, Colorado (U.S.A), Oct.14-17, (2001).
- [6]- Verhoef L.A. and Michiels P.P., NREL 2<sup>nd</sup> Workshop, Breckenridge Colorado (U.S.A), Aug. 24-26, (1992).
- [7] - Notice technique Bayer, Bayer solar GmbH Berthelsdort Str.113 D - 09584 Freiberg/sachsen. Germany.
- [8] - Perrichaud I. and Martinuzzi S., *J. Phys. III France*, 2 (1992), p.313.
- [9]- Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2<sup>ème</sup> éd., Wiley, New York, (1981).
- [10]- Mouhoub A., Elamrani A.E.K., *Revue Sciences et Technologie*, 11, (1999), p.43.
- [11]- Mouhoub A., Mahmoudi B., N. Mougas, Actes du colloque CHMESS 2000 Blida 13-15 Mai (2000), p.444.
- [12]- Martinuzzi S., Perrichaud I., Gervais J. and Sarti D., Proc of 10<sup>th</sup> European PVSEC, 8 -12 April, Lisbon (Portugal) (1991), p.320.
- [13]- Sopori B.L., Jastrzebski L. and Tan T., Proc. of 25<sup>th</sup> IEEE PVSEC, May 13-17, Washington, D.C. (1996). □