

## Réalisation de Cellules Solaires par Spray

A. Moussi, D. Bouhafs, H. Aït Kaci Azzou, M.L. Zitouni and A. El Kechaï

Laboratoire des Cellules Photovoltaïques  
Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2 Bd F. Fanon, BP 399, Alger  
(Accepté le 20.06.1998)

**Résumé** — La technique d'atomisation « spray » a été utilisée pour la fabrication de photopiles au silicium à usage terrestre. Des structures  $n^+p$  et  $n^+pp^+$  ont été réalisées avec des sources (liquides) dopantes: le phosphosilica-film comme source de phosphore ( $n^+$ ) et le borosilica-film comme source de bore ( $p^+$ ). La composition de l'émulsion est variable en la diluant dans de l'éthanol, ce qui nous a permis de contrôler la concentration en surface des impuretés dopantes dans l'émetteur. Cela se traduit par une large gamme de résistivité mesurée par la méthode de la 'quatre pointes'. Après la réalisation de la structurer  $n^+p$  ou bien  $n^+pp^+$  (présence d'un champ électrique sur la face BSF), nous avons réalisé les contacts métalliques sur les deux faces avant et arrière par la technique de sérigraphie. Les cellules sont ensuite caractérisées en mesurant la réponse spectrale  $S_r(\lambda)$  et la caractéristique courant-tension ( $I-V$ ) sous illumination. Les performances obtenues sur une cellule ronde de 10 cm de diamètre sont: une densité de courant de court-circuit  $J_{sc} = 21.4 \text{ mA/cm}^2$ , une tension de circuit ouvert  $V_{oc} = 571 \text{ mV}$ , un facteur de forme  $FF = 68 \%$  et un rendement de conversion  $\eta = 8,3 \%$ .

**Abstract** — The atomisation or Spray technic has been used for silicon solar cell fabrication for terrestrial use.  $N^+P$  and  $N^+PP^+$  structures have been made with liquide doping sources: phosphosilicafilm as phphosorus ( $n^+$ ) and borosilicafilm as boron sources ( $p^+$ ). The dilution of the source in ethanol gives a variable composition of the doping solution. This permits to control the impurety surface concentration in the emitte and BSF. In consequence a large gap of reistivities is obtained by the four point probe measurement. After realising the  $N^+P$  or  $N^+PP$  structure the contacts ao each face of the wafer are made by serigraphy technic. The cells fabricated are electrically characterised by measuring the spectral response and current-tension characteristic under illumination. The performance obtained on cels of 10 cm of diameter are: short-circuit current density  $J_{sc} = 21.4 \text{ mA/cm}^2$ , open-circuit voltage  $V_{oc} = 571 \text{ mV}$ , fill factor  $FF = 68 \%$  and conversion efficiency  $\eta = 8,3 \%$ .

**Mots-clés:** Silicium, Cellules solaires, Dépôt de spray, Sources dopantes liquides, Diffusion simultanée.

### 1. INTRODUCTION

Dans les pays en voie de développement, il est plus important d'élaborer des produits peu coûteux et de qualité moyenne que des produits de haute qualité et de coût élevée. La fabrication de cellules solaires par spray rentre dans cette première catégorie. Cette technique permet la fabrication de cellules solaires à grande échelle tout en maintenant un coût de production assez bas. Les cellules à haut rendement par contre nécessitent une technologie et des équipements onéreux qui rendent prohibitifs leur utilisation à l'échelle industrielle.

Après avoir longtemps réalisé les jonctions par diffusion en phase gazeuse [1, 2], par implantation ionique [3], la tendance actuelle s'oriente vers les sources liquides déposées par une technique simple, à savoir: spin-on [4, 5], sérigraphie [6], spray [7]. Cette dernière qui un dépôt chimique en phase vapeur à température et atmosphère ambiantes, nous permet de déposer des sources dopantes pour la réalisation de l'émetteur sur la face avant ( $n^+$ ) et le champ en surface arrière ( $p^+$ ), ainsi que la couche antireflex sur le substrat de silicium.

Les jonctions  $n^+$  et  $p^+$  sont réalisées à partir de sources liquides dopées au bore et au phosphore par spray. Après séchage, des redistributions sont effectuées à haute température dans un four à moufle de façon simultanée afin de réaliser la structure finale  $n^+pp^+$  du dispositif photovoltaïque. La couche antireflex, déposée aussi par spray, est à base de titane.

En utilisant cette technique, nous réduisons le nombre d'opérations technologiques. En effet, le dépôt de dopants sur une face se fait sans avoir recours au masquage de l'autre face, ni à l'élimination de ce masque après diffusion. Ce sont deux opérations technologiques de moins dans le procédé de fabrication. Dans le cas de la diffusion du phosphore cela évite la compensation de la jonction arrière par diffusion de l'aluminium.

## 2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

La réalisation des jonctions  $n^+p$  et  $n^+pp^+$  par la technique spray consiste en la pulvérisation d'une émulsion (source dopante) sur un substrat de silicium. La figure 1 schématise le principe de la technique ainsi que les paramètres technologiques de dépôt.

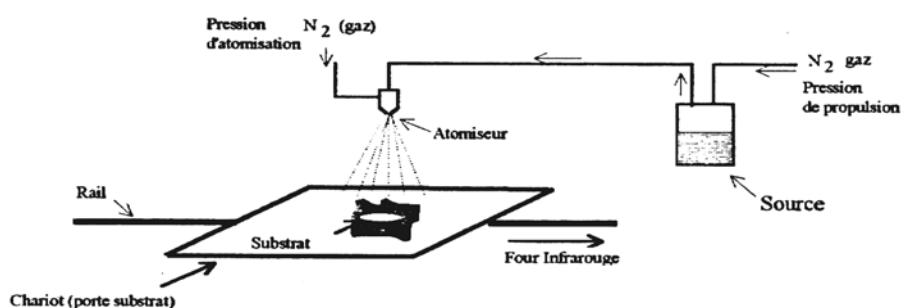


Fig. 1: Technique d'atomisation «SPRAY»

### \* Paramètres technologiques

- Composition et viscosité de la solution: 20 à 100 %
- Pression de propulsion: 20 mbar
- Pression d'atomisation: 1,7 bar
- Distance atomiseur – substrat: 10 cm
- Pas d'avancement du porte – substrat: 1,8 cm
- Vitesse de balayage de l'atomiseur: 18 cm / min

Il s'agit de propulser l'émulsion jusqu'à la chambre d'atomisation (une pression de propulsion est appliquée au niveau de la source), ensuite une pression supplémentaire dite pression d'atomisation, pour rendre le liquide en phase vapeur (micro gouttelettes) est appliquée à ce niveau (chambre d'atomisation). Les deux paramètres contrôlent la quantité de l'émulsion atomisée sur le substrat et par conséquent l'épaisseur de la couche déposée. D'autres paramètres interviennent pour le contrôle du dépôt tels que la distance atomiseur-substrat, la vitesse de balayage de l'atomiseur, le pas d'avancement du chariot (porte substrat), ainsi que la viscosité de la solution.

Une fois que la solution est pulvérisée, les substrats subissent un séchage préliminaire pendant 15 à 20 minutes à une température de 200 °C. La structure de la couche, après cette étape, devient solide. Pour avoir le profil de dopage final, les substrats sont traités à haute température (850 – 1000 °C) durant 15 minutes à une heure environ, selon le profil de jonction requis.

Les différentes opérations subies par le substrat de silicium sont:

1. Nettoyage de la surface de la plaquette
2. Dépôt de la source dopante au bore sur la face arrière et séchage. Dépôt de la source dopante au phosphore sur la face avant et séchage
3. Recuit de redistribution simultané dans le four à moufle pour l'obtention de la structure  $n^+pp^+$
4. Elimination de la couche résiduelle d'oxyde dopé par attaque chimique
5. Décapage de la jonction parasite des bords par gravure plasma
6. Dépôt du contact arrière par sérigraphie
7. Dépôt de la grille métallique sur la face avant par sérigraphie
8. Recuit de métallisation à haute température
9. Dépôt de la couche antireflex par spray, séchage et recuit.

On voit dans cette suite d'opérations que le dépôt de dopant s'effectue à température ambiante sur une face sans avoir recours au masquage ou à la protection de l'autre face; ce qui a l'avantage de limiter le nombre d'opérations technologiques. D'autre part, la quantité de dopants déposée est finement contrôlée, d'où une économie sur les sources dopantes.

Les jonctions  $n^+p$  réalisées présentent une résistivité superficielle de 3 à 30  $\Omega / \square$  et les jonctions arrières  $pp^+$  de 21 à 90  $\Omega / \square$ .

### 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

La figure 2 montre la variation de la résistivité de la couche diffusée en fonction de la dilution de la source N250 dans l'éthanol. Celle-ci décroît de 30 à 15  $\Omega / \square$ , pour la couche diffusée à 900 °C, et de 20 à 3  $\Omega / \square$  pour la couche diffusée à 975 °C pour différentes concentrations de l'émulsion N250; ce qui montre qu'avec la dilution on peut obtenir une large gamme de résistivité. En plus du fait qu'elle nous permet d'économiser la source dopante, la dilution nous permet surtout d'abaisser la concentration de dopants en surface  $N_s$  qui a pour effet de diminuer la vitesse de recombinaison en surface et dans l'émetteur [8].

Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que nous obtenons à l'aide de ce procédé de fabrication, des cellules de différentes surfaces dont les performances maximales sont:

Densité de courant de court-circuit	$J_{sc} = 30,4 \text{ mA/cm}^2$
Tension de circuit ouvert	$V_{oc} = 581,5 \text{ mV}$
Facteur de forme	$FF = 78,0 \%$
Rendement de conversion	$\eta = 12,4 \%$

Nous notons que la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  reste faible, ce qui montre que le BSF n'est pas réellement effectif à cause, probablement, de la péremption de l'émulsion dopante au bore. Par contre la couche antireflex de  $TiO_x$  déposée par spray est effective vu qu'elle nous permet d'obtenir un courant de court-circuit de plus de 30  $\text{mA/cm}^2$ . De plus nous observons un effet de passivation dû à cette couche qui se manifeste par une réponse spectrale plus importante dans la région ultraviolette (Fig. 3.), comme cela a été déjà signalé dans la littérature [3].

Nous relevons enfin l'effet de la jonction parasite des bords qui se manifeste par un plus faible facteur de forme FF sur les cellules entières (78,5  $\text{cm}^2$ ). En effet, les cellules de faible surface dont les bords ont été découpées présentent des FF allant jusqu'à 78 %. (Fig. 4 et 5)

Tableau 1: Performances électriques de quelques cellules élaborées par le procédé spray

Cellule	Surface (cm <sup>2</sup> )	Structure	Isc (mA)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)	Qe (max) (%)	Sr max (A/W)
S44a	<b>8</b>	n+pp+	243	<b>581,5</b>	<b>30,4</b>	70,3	<b>12,4</b>	<b>80,73</b>	<b>0,53</b>
S44b	8	n+pp+	225	<b>576,6</b>	28,1	71,4	11,6		
S46a	26	n+pp+	582	563,3	22,4	75,3	9,5	65,57	0,43
S46b	38	n+pp+	808	566,4	21,3	73,7	8,9		
S42a	22	n+p	451	554,1	20,8	73,8	8,5	65,4	0,38
S42b	39	n+p	705	551,8	20,1	72,3	8,0		
S18a	36	n+pp+	744	556,4	20,7	73,7	8,5	65,19	0,43
S18b	21	n+pp+	426	555	20,3	<b>78</b>	8,8		
S22	<b>78,5</b>	n+pp+	1680	<b>571,1</b>	21,4	67,9	<b>8,3</b>	-	-

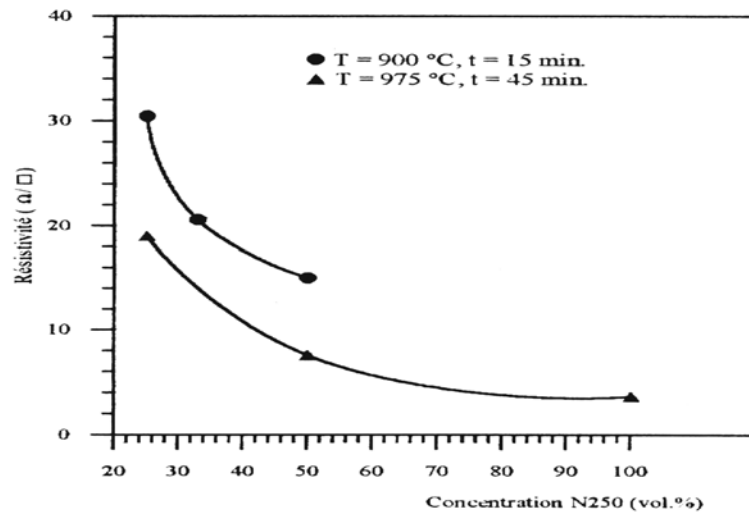


Fig. 2: Variation de la résistivité de la couche diffusée en fonction de la concentration relative de la source dopante (N250)

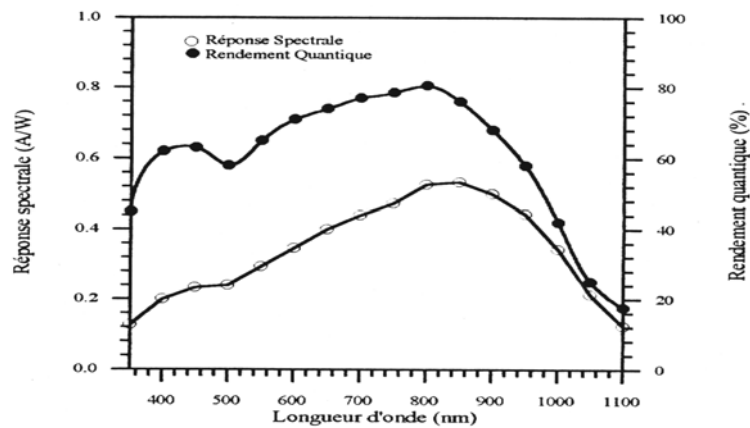


Fig. 3: Réponse spectrale et rendement quantique externe de la cellule S44b

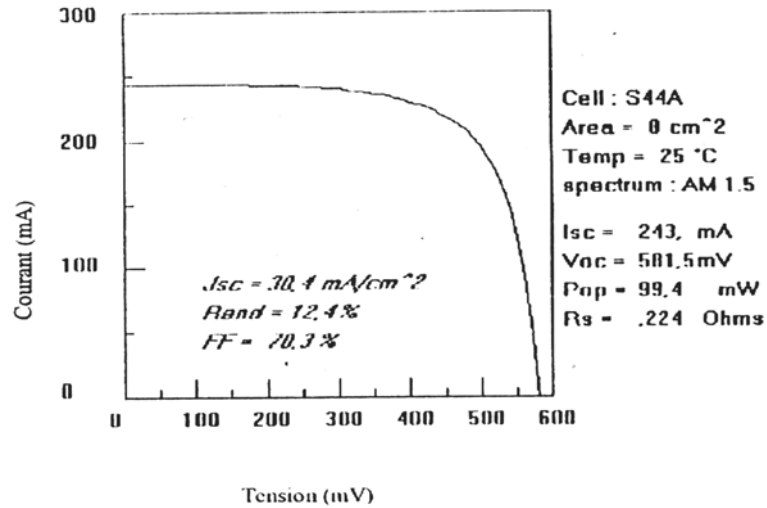


Fig. 4: Caractéristique électrique I-V de la cellule S44 sous illumination (AM1.5, 25 °C)

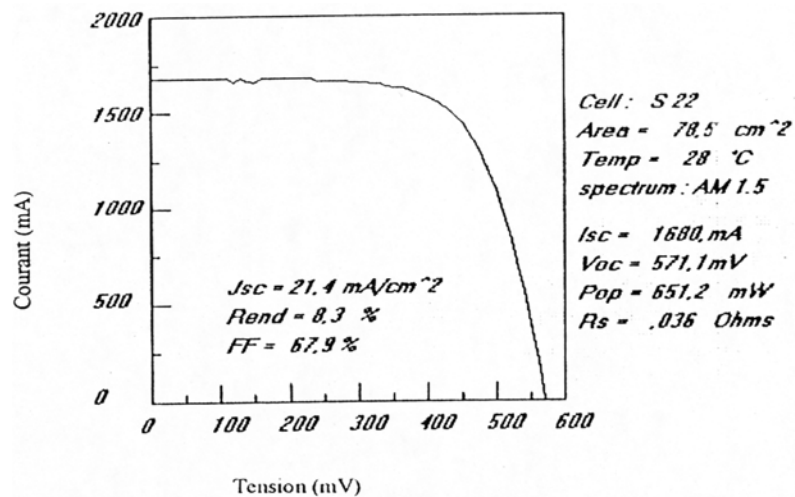


Fig. 5: Caractéristique électrique I-V de la cellule S22 sous illumination (AM1.5, 25 °C)

#### 4. CONCLUSION

Nous avons pu développer à l'aide d'un procédé simple et économique des cellules solaires de performances appréciables. Ainsi par le dépôt, par spray, des couches dopantes et de la couche antireflex, nous avons pu obtenir des rendements pouvant atteindre 12,4 % sur des surfaces réduites et 8,3 % sur des cellules rondes de 10 cm de diamètre. Le dépôt de la source dopante diluée dans de l'éthanol permet de contrôler la quantité de dopants introduite dans le substrat de silicium et par conséquent de minimiser les effets de recombinaison dans l'émetteur. Ceci s'est traduit par une bonne réponse spectrale de la cellule dans la région UV. La réalisation du BSF de part la mesure du Voc qui s'étale de 555 à 581 mV n'est pas encore optimisée.

**REFERENCES**

- [1] A. Cuevas, « *A good recipe to make silicon solar cells* », Proceedings of 22<sup>nd</sup>. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 466-470 (1991)
- [2] M.A. Green, A.W. Blakers, Jisqun Shi, E.M. Keller and S.R. Wenham, « *19.1 % efficient silicon solar cell* », Applied Physics Letters, 44 (12) June, pp. 1163-1164 (1964)
- [3] M.P. Spitzer, S.P. Tobin and J.C. Keavney, « *High efficiency ion-implanted silicon solar cells* », IEEE Transactions on Electron Devices, Vol Ed 31 n°5, pp. 546-550, May (1984)
- [4] A. Slaoui, B. Hartiti, J.C. Muller, R. Stuck, M. Loghmarti and P. Siffert, « *Rapid Thermal diffusion of phosphorus into silicon from doped oxide films* », Proceedings of 22<sup>nd</sup>. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 445-449 (1991)
- [5] L. Ventura, A. Slaoui, R. Schindler, M. Loghmarti, J.C. Muller, R. Stuck, and P. Siffert, « *Rapid thermal annealed spin-on glass films for solar cell application* », 12<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1994)
- [6] G.C. Check, R.P. Mertens, R. Van Overstraeten and L. Frisson, « *Thick film metallisation for solar cell application* », IEEE Transactions on Electron Devices, Vol Ed 31 n°5, pp. 602-609 , May (1984)
- [7] S.R. Chitre and C. Olson, « *Cost effective, high throughput, junction formation techniques using spray-on dopants* », Proceedings of 14<sup>nd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 935-940 (1980)
- [8] R.R. King, R.A. Sinton and R.M. Swanson, « *Studies of diffused phosphorous emitters: saturation current, surface recombination velocity and quantum efficiency* », IEEE Transactions on Electron Devices, Vol Ed 37 n°2, pp. 365-371, Feb (1984)