

## **Élaboration et caractérisation des sources solides de diffusion sur silicium par la méthode sol-gel pour la réalisation de l'émetteur d'une cellule solaire**

**Armel Duvalier PENE<sup>1,2</sup>, Bouchaib HARTITI<sup>1\*</sup>, Laurent BITJOKA<sup>2</sup>,  
Philippe THEVENIN<sup>3</sup> et César KAPSEU<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratoire MAC & PM, Equipe EANEDP & PMAER, Département de Physique, Université Hassan II, FST Mohammedia, BP 146, 20800 Mohammedia, Maroc*

<sup>2</sup>*Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles, Université de Ngaoundéré, BP 455, Ngaoundéré, Cameroun*

<sup>3</sup>*Laboratoire LMOPS, University of Lorraine, BP 57070, Metz, France*

---

\*Correspondance, courriel : [bhartiti@gmail.com](mailto:bhartiti@gmail.com)

### **Résumé**

La réalisation de l'émetteur d'une cellule solaire au silicium est une étape très importante et critique dans le procédé de fabrication des photopiles en silicium. En effet, la concentration en surface du phosphore ou du bore et la profondeur de la jonction déterminent le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires au silicium. Plusieurs techniques sont utilisées pour la réalisation des émetteurs n+p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> parmi lesquelles la diffusion en phase vapeur, l'implantation ionique et la diffusion à partir de sources solides. Ce travail sera consacré à la réalisation d'émetteurs par diffusion de sources solides que nous avons élaboré par la méthode sol gel associé au spin coating sur silicium polix monocristallins et polycristallins. Les solutions de dopage ont été préparées par la méthode sol gel en utilisant le methyltriéthoxysilane « MTEOS » ou le tétraéthoxysilane « TEOS » et l'acide phosphorique H<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> comme précurseurs par émulsion d'acide phosphorique dans l'isopropanol pour la jonction n<sup>+</sup>, et l'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ou l'aluminium pour la jonction p<sup>+</sup>. Cette expérience nous a permis d'étudier les propriétés électriques des émetteurs n+p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> par la méthode des quatre pointes, les résultats des mesures effectuées ont montré des valeurs de la résistance carrée R comparables aux résultats de la littérature et confirme la diffusion du phosphore et du bore à partir des sources solides de diffusion préparées par sol gel.

**Mots-clés :** *réalisation d'émetteurs, sources dopantes solides, sol-gel, diffusion phosphore ou bore.*

### **Abstract**

**Elaboration and characterization of solid diffusion sources on silicon wafers by sol-gel method for realization of a solar cell emitter**

The realization of a silicon solar cell emitter is a very significant stage in photovoltaic technology. Indeed, the concentration on the surface of boron or phosphorus and the depth of the junction determines the photovoltaic conversion efficiency of silicon solar cells. Several techniques are used for the realization of the n<sup>+</sup>p and n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> emitter among which one quotes the diffusion in phase vapor, ionic establishment and the diffusion starting from solid sources.

This work will be devoted to the realization of emitters out by diffusion of boron or phosphorus from solid doping sources developed by the sol gel method associated with the spin coating. The doping solutions were prepared by sol gel method using methyltriethoxysilane "MTEOS" or tetraethoxysilane "TEOS" and  $H_4PO_3$  or  $H_3BO_3$  as precursors. The  $n^+$  junction was realized by emulsion of phosphoric acid in isopropanol while the  $p^+$  junction was obtained by emulsion of boric acid  $H_3BO_3$  in isopropanol or by diffusion of Aluminium at high temperatures. Our samples were annealed at temperatures ranging of  $850^\circ$  to  $1000^\circ C$  in a classical furnace under Nitrogen atmosphere. The four point technique has been used to study the electrical properties of  $n^+p$  and  $n^+pp^+$  structures. The results of measurements showed values of the sheet resistance  $R$  comparable to those of literature and confirm the diffusion of phosphorus and boron from solid sources prepared by sol gel method.

**Keywords :** *realization of emitters, solid doping sources, sol-gel, boron or phosphorus diffusion.*

## 1. Introduction

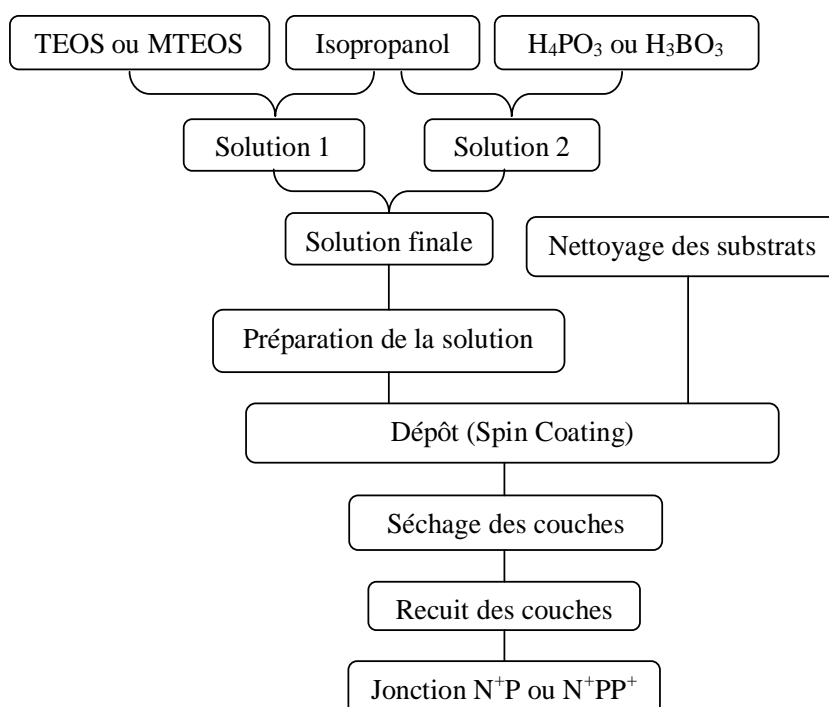
L'intérêt pour la chimie douce s'est accru [1,2] particulièrement dans le domaine de la synthèse des solides [3,4]. La méthode sol gel est une technique de synthèse très utilisée pour l'élaboration et le développement de nombreux matériaux [5,6]. Le terme Sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Alors que Les procédés « Sol-gel » désignent les nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration de matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution que l'on transforme en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation. Ces précurseurs sont essentiellement des alcoxydes métalliques et les produits fabriqués sont des verres ou des céramiques (oxydes métalliques). Cette technique présente plusieurs avantages. En plus d'être peu coûteuse, elle se fait à des températures relativement basses par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles avec une haute pureté, une bonne homogénéité, une bonne uniformité et une bonne reproductibilité des composants avec possibilité de fabriquer différents matériaux de formes et de structure diverse. L'utilisation de la méthode sol gel permet la formation des films en une seule étape et sans cassure comme il permet la réalisation de matériau simple à modifier par l'incorporation de groupe fonctionnel organique par dopage [7] et par greffage [8].

Les procédés sol-gel apportent un regard neuf dans le domaine de l'élaboration des verres et des céramiques et mettant en évidence l'importance de la chimie dans toute la filière qui va du précurseur au matériau. L'idée de base consiste à créer progressivement un réseau d'oxyde par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment des "sol" ou des "gel", d'où le nom du procédé. Un traitement thermique de séchage et de densification conduit ensuite au matériau désiré. Dans notre travail nous avons utilisé la technique de dépôt par rotation du substrat (spin coating) pour le dépôt des couches sur des substrats de silicium. Après le dépôt, un traitement thermique est réalisé afin d'obtenir les couches minces du matériau souhaité.

## 2. Matériel et Méthodes

Les substrats utilisés pour les dépôts sont des substrats de silicium polycristallin et monocristallin nettoyés à l'acide fluorhydrique (HF) à 10%. Les solutions ont été préparées par la méthode sol gel. Les réactifs utilisés pour la jonction  $n^+$  sont le methyltriethoxysilane « MTEOS » ou le tétraethoxysilane (TEOS), l'acide phosphorique  $H_4PO_3$  et l'isopropanol. Le volume total fixé pour notre étude est de 20mL avec 5,2mL de TEOS ou de MTEOS, 12,6mL d'isopropanol et 2,2mL d'une solution d'acide phosphorique.

5,2mL de TEOS ou de MTEOS sont alors ajoutés à la moitié de la quantité d'isopropanol nécessaire soit 6,3mL. Un deuxième mélange est réalisé à partir de 6,3mL d'isopropanol et 2,2mL d'acide phosphorique. Ensuite les deux solutions obtenues sont mélangées. Le mélange ainsi obtenu est porté à reflux sous agitation à 82°C pendant deux heures. Pour la jonction p<sup>+</sup>, nous avons utilisé les mêmes réactifs en remplaçant l'acide phosphorique H<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> par l'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Nous avons aussi utilisé l'aluminium pour former la jonction p<sup>+</sup> car l'aluminium diffusé à haute température se comporte comme une jonction p<sup>+</sup>. Le dépôt est réalisé à l'aide de la technique de dépôt par rotation du substrat (Spin Coating). Il est réalisé à une vitesse de 2500 tr/min pendant 30s. La stabilisation de la couche après le dépôt est réalisée par étuvage à 200°C pendant 15min pour l'évaporation du solvant et la diffusion est réalisée dans un four classique muni de turbe de quartz à différentes températures (850, 900, 950 et 1000°C). La **Figure 1** est présente les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches dans ce travail.



**Figure1** : *Processus d'élaboration des couches utilisé dans ce travail*

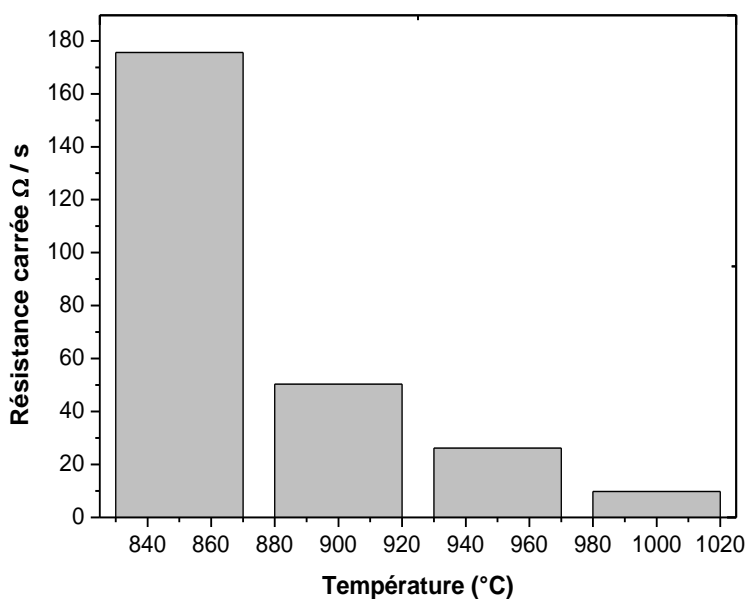
### 3. Résultats et discussion

Les caractérisations électriques des émetteurs n<sup>+</sup>p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> sont réalisées par la méthode des quatre pointes, les résultats sont représentés dans le **Tableau1**. Les valeurs obtenues après les caractérisations des émetteurs n<sup>+</sup>p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> par la méthode des quatre pointes montrent qu'il ya diffusion du phosphore à partir des sources solides de diffusion déposées en surface du silicium. Les valeurs de la résistance carrée sont comprises entre 8 et 200Ω/sq pour des températures variant de 850 à 1000°C. Les figures ci-dessous montrent la variation de la résistivité de la couche diffusée en fonction de la température. Elles montrent une diminution de la résistance carrée lorsque la température de recuit augmente. Cette diminution de la résistance carrée permet d'abaisser la concentration de dopant en surface qui a pour effet de diminuer la vitesse de recombinaison en surface et dans l'émetteur [9].

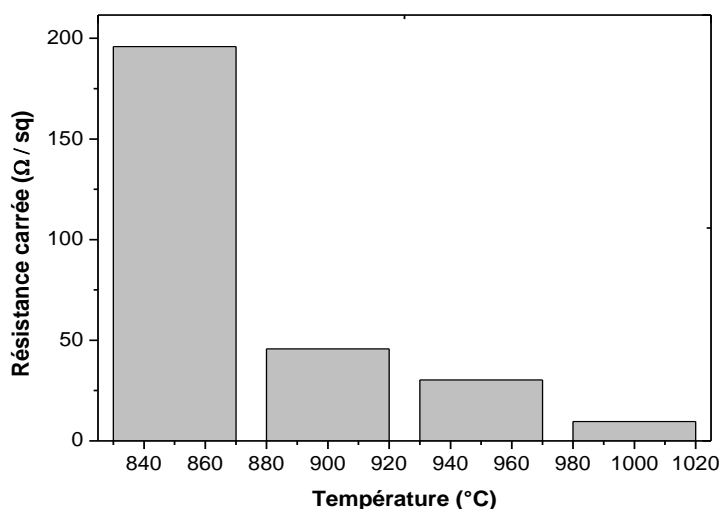
**Tableau1 : Résultats des mesures de la résistance carrée**

Substrats	Température de recuit en °C/45min	Résistance carrée en $\Omega/\square$		
Polycristallins	850	175,60		
	900	50,37		
	950	26,14		
	1000	9,82		
Monocristallins simples	850	195,89		
	900	45,76		
	950	30,31		
	1000	9,61		
Monocristallins avec Aluminium		<u>Face Avant (N<sup>+</sup>)</u>	<u>Face Arrière (P<sup>+</sup>)</u>	
		850	198,50	30,04
		900	51,96	27,06
		950	27,82	25,97
	1000	8,56	14,03	

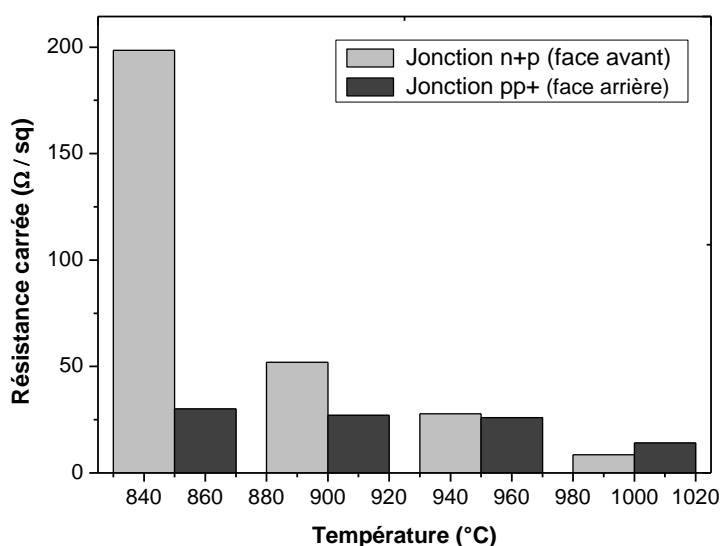
Nous avons utilisé les substrats de silicium polycristallin (*Figure 2*), monocristallin (*Figure 3*) pour la réalisation des jonctions n<sup>+</sup>p et les monocristallins avec l'aluminium à la face arrière pour la réalisation de la jonction n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> (*Figure 4*). Les différentes figures montrent qu'il ya une bonne diffusion du phosphore sur silicium polycristallins, monocristallins et monocristallins avec aluminium à la face arrière.



**Figure 2 : Résistance carrée en fonction de la température (Jonction n<sup>+</sup>p réalisée sur silicium polycristallin)**

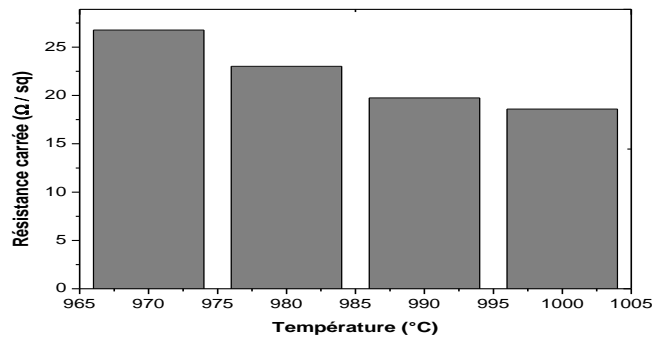


**Figure 3 :** *Résistance carrée en fonction de la température (Jonction n<sup>+</sup>p réalisée sur silicium monocristallin)*



**Figure 4 :** *Résistance carrée en fonction de la température (jonction n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> réalisée sur substrat monocristallin avec l'aluminium à la face arrière)*

Les différentes figures montrent qu'il y a une bonne diffusion du phosphore sur silicium polycristallins, monocristallins et monocristallins avec aluminium à la face arrière. Pour la diffusion du bore, nous avons observé que, après la préparation de la solution avec une concentration d'acide borique élevée, il existe très souvent de précipités dans la solution finale qui laissent des résidus poussiéreux blancs sur la surface des échantillons après le dépôt. La diffusion du bore a été possible que pour des températures supérieures à 950°C et pour des temps de diffusion supérieure ou égale à 45min. Les résistances carrées obtenues ont varié de 15 à 30 Ω / sq. Sur la **Figure 5** est représentée la résistance carrée en fonction de la température réalisée sur des substrats de silicium polycristallin.



**Figure 5 :** Résistance carrée en fonction de la température (jonction pp<sup>+</sup>)

On observe également une diminution de la résistance carrée pour des grandes températures.

#### 4. Conclusion

Nous avons pu réaliser des émetteurs n<sup>+</sup>p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> à partir des sources solides de diffusion du phosphore et du bore dans le silicium en utilisant la méthode sol gel. Les résultats obtenus par la mesure de la résistance carrée sont encourageants et montrent la possibilité de préparation de la solution de dopage par la technique sol gel. De plus, nous avons pu montrer l'utilisation de la techniques de dépôt : SPIN ON pour la réalisation de sources solides de dopage sous forme de couches minces en surface du silicium.

#### Remerciements

*Ce travail a été partiellement financé dans le cadre du projet PROTARS II et de la convention MAROCO-ESPAGNOL CNRS/CSIC. Nos remerciements aux laboratoires LMS de l'université de Malaga et LPMOPS de l'université de Lorraine. Armel Duvalier PENE est très reconnaissant à ICTP (International Centre for Theoretical Physics) et ANSOLE (African Network for Solar Energy) pour leur support financier dans le cadre de la bourse ICTP-ANSOLE à travers le programme Inex.*

#### Références

- [1] - J. ROUXEL, Chem. Scripta, 28 (1988) 33–40
- [2] - J. LIVAGE, Chem. Scripta, 28 (1988) 9–13
- [3] - C. J. BRINKER, G. W. SCHERER, Sol–Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990
- [4] - L. L. HENCH, J. K. WEST, Chem. Rev. 90 (1990) 33–72
- [5] - Nilima V. HULLAVARAD and Shiva S. HULLAVARAD, Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications, 5 (2007) 156–163
- [6] - C. W. NAM and S. I. WOO, Thin Solid Films, 237 (1994) 314-319
- [7] - M. KULIG, W. OROSCIN, P. GREIL, Journal of the European Ceramic Society 5 (1989) 209-217
- [8] - M. ZEVIN, R. REISFELD, I. OEHME, O. S. WOLFBEIS, Sensors & Actuators: B38/39 (1997) 235-238.
- [9] - R. R. KING, R. A. SINTON and R. M. SWANSON, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol Ed 37 n°2, Feb (1984) 365-371