

**RÉALISATION DE CELLULES SOLAIRES TERRESTRES
À JONCTION P-N PAR IMPLANTATION IONIQUE**

par

J. C. MULLER, J. P. PONPON, A. GROB, J. J. GROB, P. SIFFERT

Centre de Recherches Nucleaires
Groupe de Physique et Applications des Semiconducteurs.
Strasbourg, France

RÉSUMÉ

On étudie les possibilités d'emploi de l'implantation ionique en vue de la réalisation de cellules solaires photovoltaïques à jonction p—n superficielle à base de silicium. On s'intéressera plus particulièrement aux propriétés des couches de silicium dopées par des ions bore, au rôle des défauts de structure liés au bombardement ionique ainsi qu'à l'effet des recuits. Les caractéristiques électriques des cellules obtenues par implantation seront également présentées.

RESUM

Hom estudia les possibilitats d'emprar la implantació iònica amb vista a la realització de cèl·lules solars fotovoltaïques d'unió p—n superficial a base de silici. Més particularment interessaran les propietats de les capes de silici dopades per ions de bor i el paper que tenen els defectes d'estructura introduïts durant el bombardejament iònic així com a l'efecte de recuites. Igualment seran presentades les característiques elèctriques de les cèl·lules obtingudes per implantació.

SUMMARY

The possibilities of the use of ion implantation methods to obtain p-n surface junctions on silicon base material for photovoltaic solar cells are analysed.

Particularly much more attention has been devoted on the properties of such layers obtained on silicon implanted by bore ions. The structural defects introduced during the implantation and the results obtained after annealing are discussed.

The electrical characteristics of the cells are also shown.

INTRODUCTION

Différentes techniques sont employées actuellement pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques sur des substrats cristallins, citons la diffusion thermique de dopants accepteurs ou donneurs, les structures métal-semiconducteur ou MOS, les hétérojonctions. Par contre, beaucoup moins de travaux ont été consacrés au dopage par bombardement ionique. Pourtant, les avantages présentés par cette technique sont réels et bien connus: contrôle précis de la profondeur de jonction, de la concentration d'impuretés dopantes introduites... Ces avantages sont d'ores et déjà mis à profit dans l'élaboration de certains circuits intégrés et pourraient l'être pour les cellules solaires. En effet, les développements récents de cellules violettes démontrent toute l'importance de la réduction de la zone morte d'entrée. Par ailleurs, il est nécessaire dans ces dispositifs de contrôler le dopage superficiel pour l'amener à la solubilité limite de l'impureté introduite, afin de diminuer la résistance série de la couche superficielle et de réduire les pertes de rendement de conversion.

Il convient de mentionner également que les techniques de diffusion thermique conventionnelles sont limitées aux matériaux monocristallins car le coefficient de diffusion de la plupart des impuretés est plus important aux joints de grains, ces régions constituant des zones de précipitation préférentielles de ces dopants. Par conséquent, il convient de développer des techniques de dopage mieux adaptées aux matériaux polycristallins, au silicium en ruban ou en film, qui seront probablement employés dans un avenir proche pour la préparation des cellules terrestres.

L'implantation ionique semble bien adaptée à ces tâches. Elle a été mise en oeuvre dès 1966,^{1,2} et en 1967³ des cellules présen-

1. V. M. GUSEV, V. V. TIMOV, M. I. GUSEVA, V. I. KURINNYI, *Sov. Phys. Sol. State* 7, 1966, p. 1673.

2. V. M. GUSEV, V. V. ZADDE, A. P. LANDSMAN, V. V. TITOV, *Sov. Phys. Sol. State* 8, 1966, p. 1363.

3. J. T. BURRILL, W. J. KING, S. HARRISON, P. McNALLY, *IEEE Trans. Elec. Dev.* Ed. 14, 1967, pp. 10.

tant des rendements de 11 % pour des conditions d'éclairement AMO ont été préparées. Depuis lors, cette méthode avait été quelque peu négligée, du moins pour ce type d'applications, alors qu'elle s'imposait pour la réalisation d'autres dispositifs. Elle a été reprise récemment et des cellules ont été réalisés par implantations des éléments suivants: phosphore, arsenic,⁴ bore.⁵ Les principaux résultats publiés dans la littérature sont reportés sur le Tableau I.

TABLEAU I						
Auteurs	Énergie keV	Dopant	V _{oc} (mV)	I _{sc} /cm ² mA	F	η %
Gusev [1]	30 - 150	P	475	19	0,6	7
Gusev [2]	30	P	450	-	-	6-8
Burill* [3]	80 - 200	P	550	35 - 40	0,75	10 - 11
Neilson [4]	20 - 80	As	-	-	-	5
		P	510	21	0,65	6,5 - 7
Ponpon [5]	15 - 30	B	530	16	-	-

*avec couche antireflet et conditions AMO

II. CHOIX DU DOPANT

Dans ce travail, nous sommes plus spécialement intéressés au dopage du silicium par implantation ionique à des doses suffisantes pour atteindre la limite de solubilité. Celle-ci est reportée sur le Tableau II pour les dopants usuels; on constate qu'elle est comparable à celle mesurée par diffusion thermique et atteint 10^{20} à 10^{21} cm⁻³ pour le bore, le phosphore et l'arsenic. L'examen du Tableau III montre que le bore présente une activité électrique supérieure aux autres dopants pour une pénétration et un recuit identiques. Nous avons donc choisi ce dopant et avons implanté des échantillons de silicium N à des doses supérieures à 10^{16} cm⁻² à des énergies inférieures ou égales à 15 keV.

4. J. B. NEILSON, T. M. VANDERWEL, J. SHEWCHUN, D. A. THOMPSON, sous presse.

5. J. P. PONPON, P. SIFFERT, 11th Photovoltaic Specialists Conference, 1975, p. 342.

TABLEAU II		
SOLUBILITÉ		
Implantation à chaud (450°C) 40 keV		Diffusion thermique 1100°C
B	$2 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{20}$
Al	$2 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{19}$
Ga	$4 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{19}$
P	$> 4 \cdot 10^{20}$	10^{21}
As	10^{21}	$2 \cdot 10^{21}$
Sb	$8 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{19}$
Bi	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{17}$

TABLEAU III							
IMPLANTATION IONIQUE							
IONS ÉLECTRIQUEMENT ACTIFS (%) MÊME PARCOURS, RECUIT 900°C							
B	Al	Ga	In	P	As	Sb	Bi
90%	10%	8%	1%	10%	20%	10%	1%

Dans ces conditions, la fenêtre d'entrée de la cellule sera peu importante. En effet, sur la figure 1 nous avons calculé le parcours projeté R_p des ions bore d'après le modèle de ralentissement de LINDHARD, ainsi que l'épaisseur de la zone morte qui en résulte suivant la concentration de dopant dans le matériau de base. Dans nos conditions de fabrication, l'épaisseur de fenêtre, confirmée expérimentalement, est inférieure à 1000 Å; par conséquent la perte d'efficacité de conversion (300°K, éclaircissement AMO) qui en résulte ne dépassera pas 2 % (figure 2).

III. PROPRIÉTÉS DES COUCHES IMPLANTÉES

1. Désordre cristallin global

Les surfaces bombardées ont été analysées, par la technique de rétrodiffusion de particules chargées en condition de canalisation, en fonction de la température de recuit. On constate que:

- après implantation une zone amorphe de silicium d'épaisseur 700-800 Å est formée;
- la fraction d'ions décanalisés croît fortement avec la température de recuit jusqu'à 800°C environ;

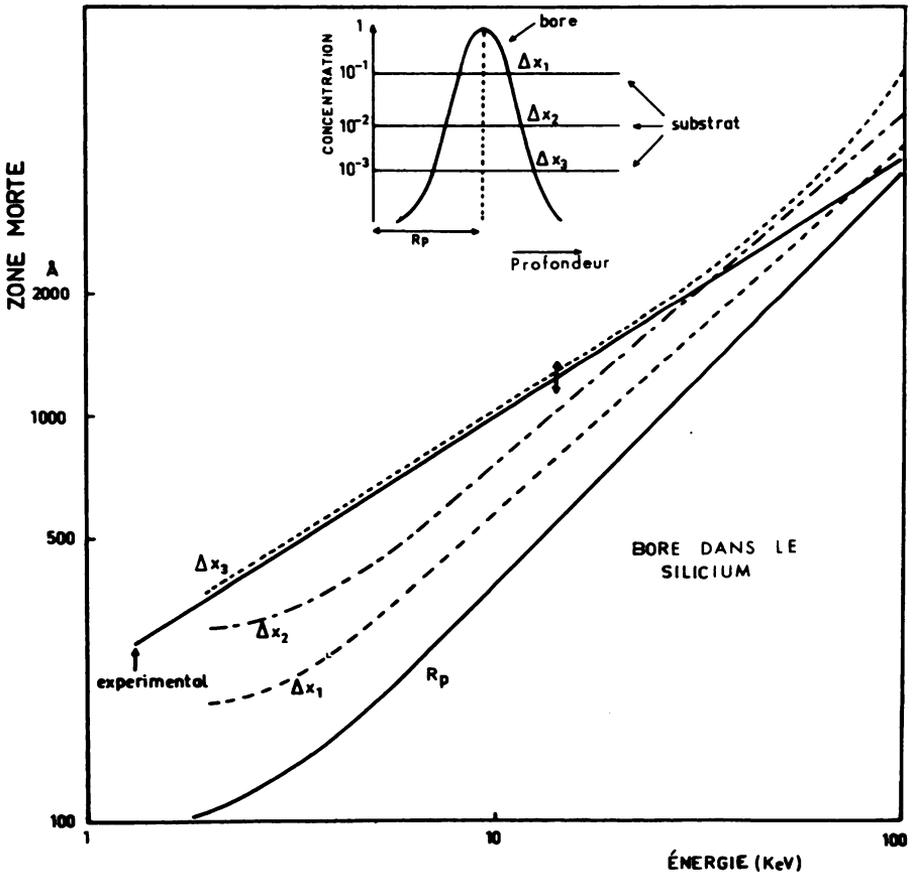


FIGURE 1. Parcours moyen des ions bore dans le silicium et épaisseur de la zone morte pour différentes concentrations d'impuretés du substrat, en fonction de l'énergie des ions.

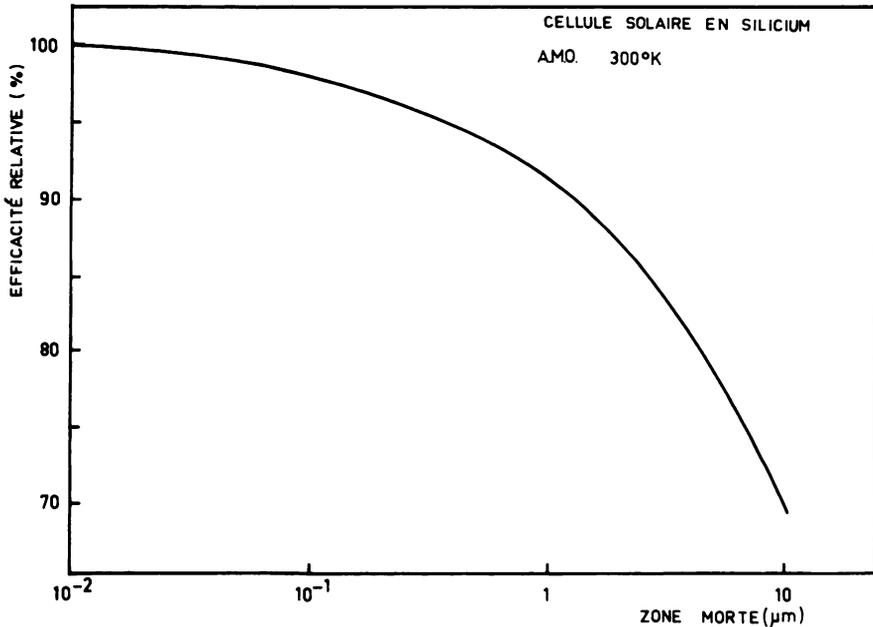


FIGURE 2. Efficacité de conversion relative d'une cellule à base de silicium en fonction de l'épaisseur de la zone morte d'entrée des rayonnements (calcul AMO, 295° K).

— la couche superficielle ne recristallise pas par épithaxie même après un recuit à 950°C.

Ces résultats peuvent être dus à la transformation de défauts simples en dislocation, amas ou bâtonnets orientés suivant des axes cristallographiques différents de ceux du cristal d'origine. D'autres auteurs⁶ ont obtenu des résultats similaires pour des couches bombardées par des ions phosphore et recuites à 1.000°C. Il apparaît donc que pour des implantations à très forte dose des conditions de recuit nouvelles doivent être recherchées (recuits par paliers de température, par exemple).

2. Nature microscopique des défauts

Pour préciser la nature microscopique des défauts formés, notamment l'énergie d'activation, la section efficace de capture et la température de recuit, nous avons effectué des mesures de courants thermostimulés (TSC).

6. Keitchiroh UDA, Mototaka KAMOSHIDA, *J. Appl. Phys.* 48, 1977, p. 18.

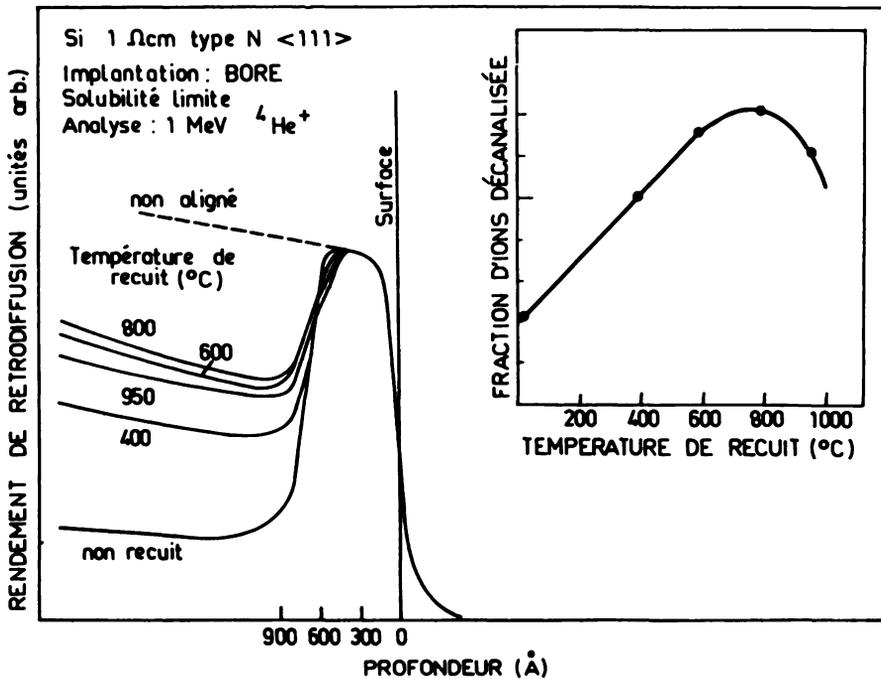


FIGURE 3. a) Spectre de rétrodiffusion de particules chargées (${}^4\text{He}^+$, 1 MeV) sur des plaquettes implantées et analysées en conditions de canalisation. b) Évolution de la fraction d'ions décanalisée en fonction de la température de recuit.

Après avoir refroidi les jonctions p-n à la température de l'azote liquide et peuplé les centres de capture soit par éclairage, soit par variation de la tension appliquée, nous avons enregistré le courant résultant de la réémission des porteurs capturés par les pièges lorsqu'on réchauffe rapidement l'échantillon. Nous pouvons constater (figure 4) qu'il n'y a qu'un seul pic, apparaissant à la température $T_m = 128^\circ\text{K}$ et disparaissant pour un recuit inférieur à 300°C . Le niveau correspondant à ce pic a été étudié en détail, son énergie d'activation E_T est de $0,26\text{ eV}$ et sa section efficace de capture 10^{-16} cm^2 . Il résulte probablement de l'association de deux lacunes dans l'état de charge $(0, +)$; au delà de 300°C cette dilacune se transforme en des ensembles plus complexes nécessitant des températures très élevées pour obtenir l'activité électrique maximale des ions implantés.

7. J. C. MULLER, R. STUCK, R. BERGER, P. SIFFERT, *Sol. State Elec.* 17, 1974, p. 1293.

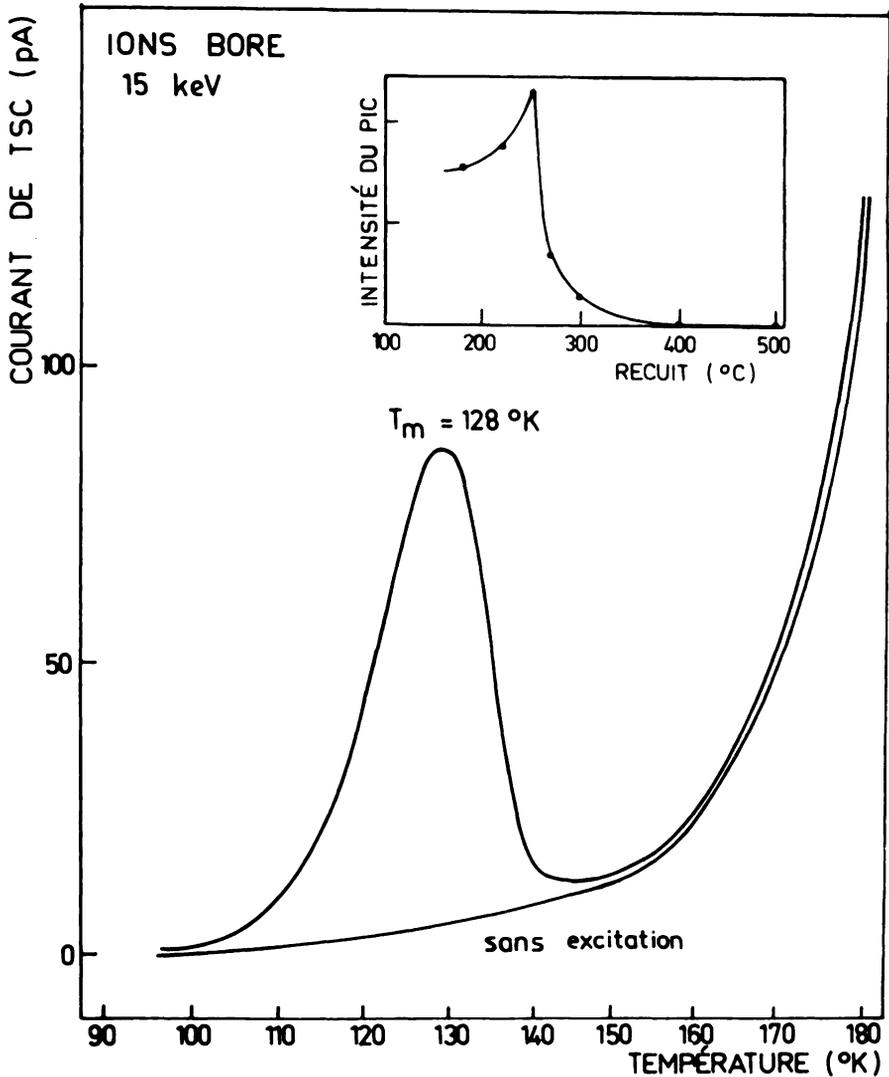


FIGURE 4. a) Courbe de TSC obtenue pour une jonction P—N réalisée par implantation d'ions bore de faible énergie (15 keV). b) Évolution de l'intensité du pic de TSC en fonction de la température de recuit.

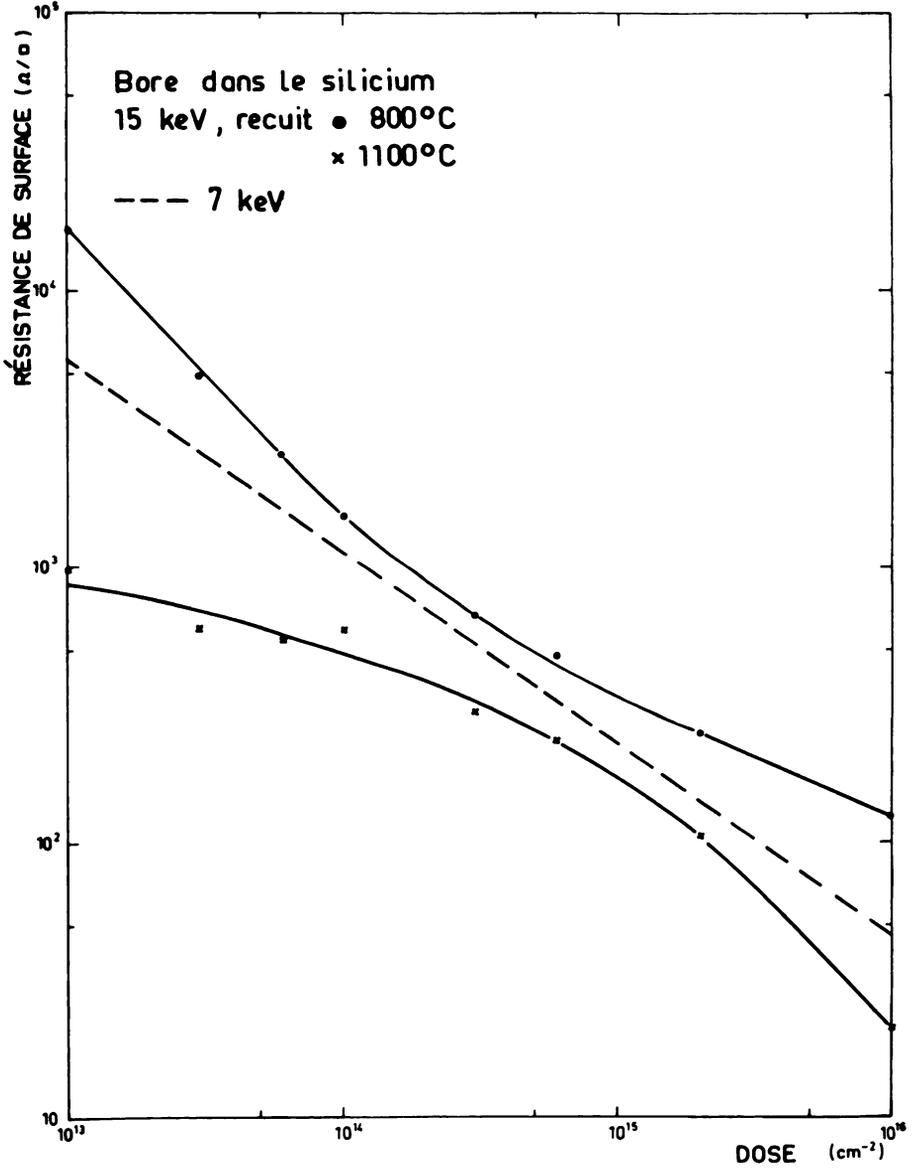


FIGURE 5. Résistance superficielle des couches implantées en fonction de la dose.

On remarquera que, pour ces énergies d'implantation faibles, la forte concentration de défauts sur les volumes petits du cristal conduit à des associations de défauts entre eux, alors que celles avec les impuretés chimiques sont beaucoup moins importantes. Ces dernières n'apparaîtront que pour des énergies d'implantation plus élevées.⁸

IV. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES DES CELLULES

1. Préparation des échantillons

Les substrats sont constitués de silicium monocristallin d'orientation $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ ayant une face polie, de type N, de résistivité comprise entre 1 et 10 ohm · cm. Après bombardement ionique sur une surface de 2 cm², les échantillons sont recuits sous vide. Une grille d'or est déposée par évaporation sous vide sur la surface implantée, alors que le contact ohmique est assuré par un dépôt de magnésium ou d'aluminium.

2. Résistance superficielle

L'évolution de la résistivité superficielle en fonction de la dose d'ions implantés est reportée sur la figure 5. Nous constatons que celle-ci diminue avec la dose. Pour des valeurs proches de la limite de solubilité, des résistivités inférieures à 100 Ω/\square sont atteintes.

3. Réponse spectrale

La réponse spectrale d'une diode diffusée conventionnelle et d'une cellule implantée est reportée sur la figure 6; les deux courbes ont été normalisées. On constate que la cellule implantée présente une réponse plus favorable du côté des courtes longueurs d'ondes (domaine où le rayonnement solaire est le plus intense). Le rendement du côté rouge du spectre est très sensible au cycle thermique subi par la cellule lors des traitements thermiques de recuit. Ceci n'est pas étonnant; il est en effet bien connu que la vitesse de refroidissement joue un rôle important sur les longueurs de diffusion des porteurs.

8. J. C. MULLER, R. STUCK, P. SIFFERT, Inter. Conf. Freiburg; Phys. Conf. Ser. London, 23, 1974, p. 513.

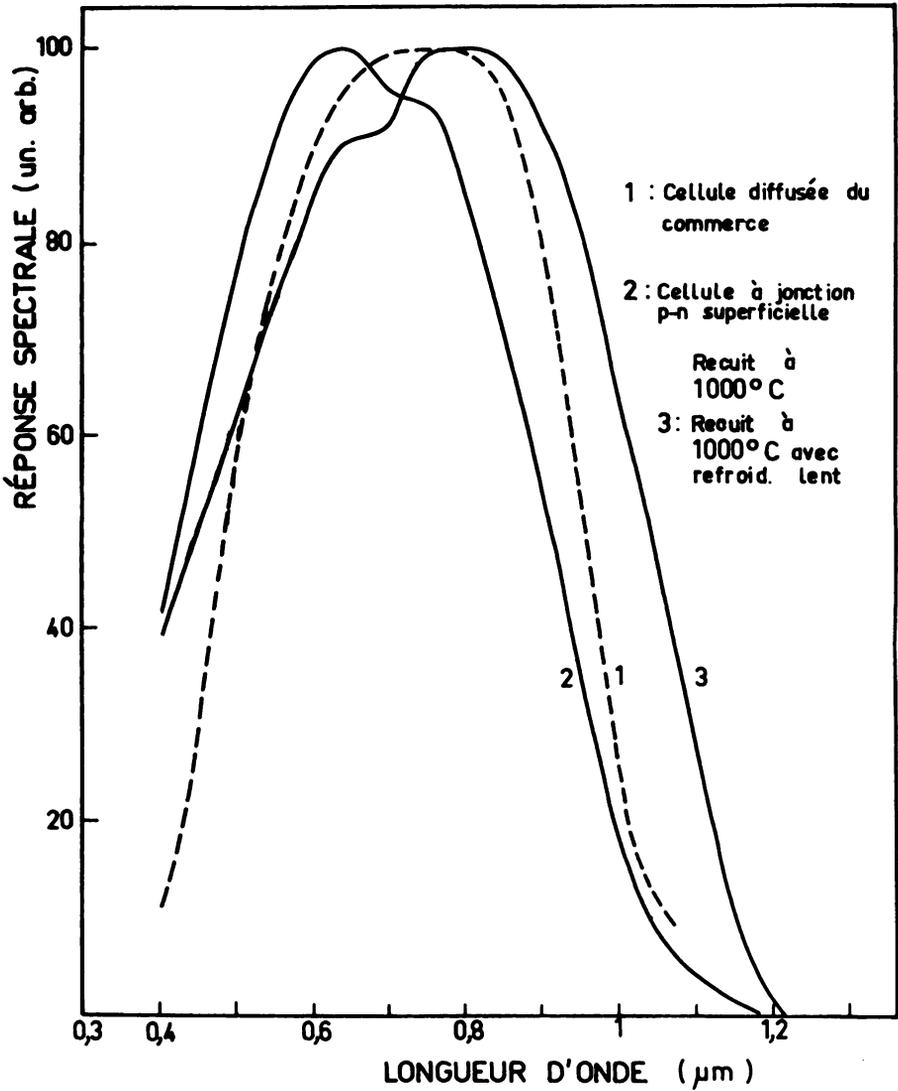


FIGURE 6. Réponse spectrale des cellules à jonction P—N obtenues par implantation ionique et par diffusion thermique conventionnelle.

TABLEAU IV				
Dopant	Profondeur de la jonction (Å)	V_{ov} (mV)	I_{sc}/cm^2 (mA)	η %
P	≈ 100	500 - 510	28 - 29	5
B	200 - 300	500 - 530	32 - 35	6 - 8
	700 - 800	520 - 530	34 - 36	7,5 - 8
		530 - 550	≈ 40	8 - 10*

*Surface de la cellule : 0,25 cm²

4. Caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairage ont été étudiées. Dans ce dernier cas, une lampe à filament de tungstène munie d'un filtre, fournissant une puissance d'éclairage de 100 mW/cm² (conditions AM1) a été employée pour éclairer toute la surface implantée (2 cm²) recouverte d'une grille collectrice mais SANS couche anti-reflets (figure 7). La tension en circuit ouvert V_{oc} dépasse 500 mV et le courant photogénéré I_{sc} est d'environ 32 mA/cm². Le facteur de remplissage est de l'ordre de 0,5, ce qui est probablement dû aux conditions non encore optimisées d'implantation et de recuit. En effet, des valeurs de ce facteur F aussi élevées que 0,76 ont été reportées dans la littérature.⁹ L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur le Tableau IV. Mentionnons finalement qu'aucune dégradation des performances n'est apparue sur ces cellules après 1 an de fonctionnement.

9. R. WICHNER, 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1975, p. 243.

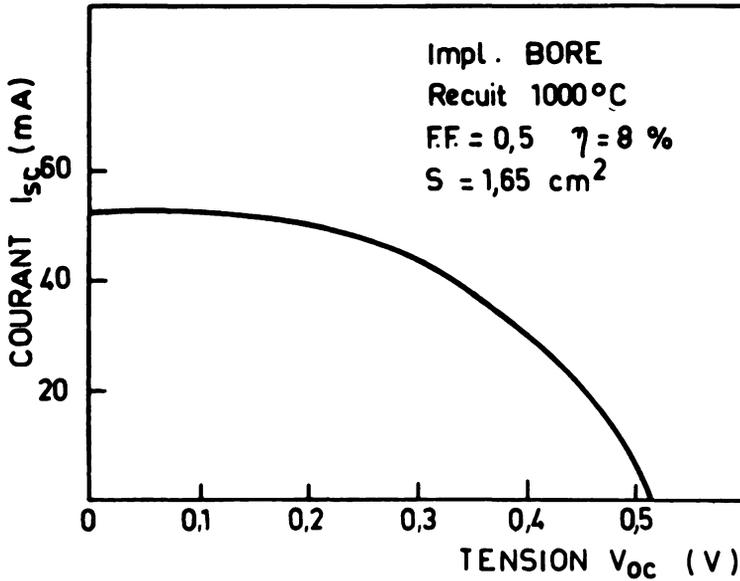
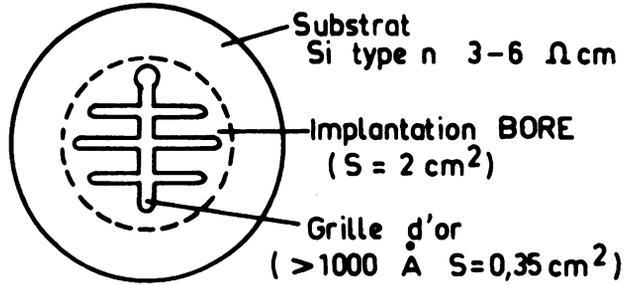


FIGURE 7. a) Schéma d'une cellule implantée par des ions bore. b) Caractéristiques courant-tension.

CONCLUSION

Notre but était de démontrer les possibilités de l'implantation d'ions de faible énergie, et nos efforts se sont essentiellement portés vers l'étude des couches fortement dopées (caractérisation des défauts cristallins et des défauts engendrés par le bombardement) et non vers l'optimisation de la structure. Il reste de nombreux problèmes à résoudre, tels que le contact arrière, la résistance série, la géométrie de la grille, les traitements antireflets, mais le problème le plus important est celui du recuit de guérison des défauts.

Les premiers résultats semblent prometteurs puisque, dans certaines conditions, des courants I_{sc} de 40 mA/cm² ont été atteints.