



COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

Chaire Innovation technologique
Liliane Bettencourt 2021-2022



Fondation
Bettencourt
Schueller

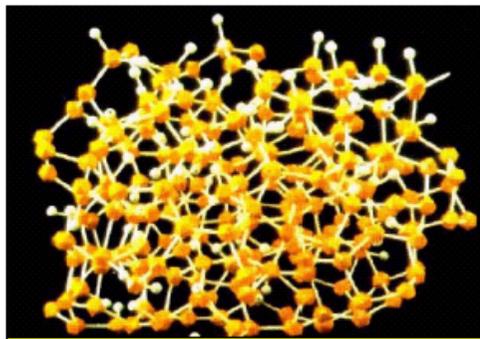
Reconnue d'utilité publique depuis 1987

Énergie solaire photovoltaïque et transition énergétique

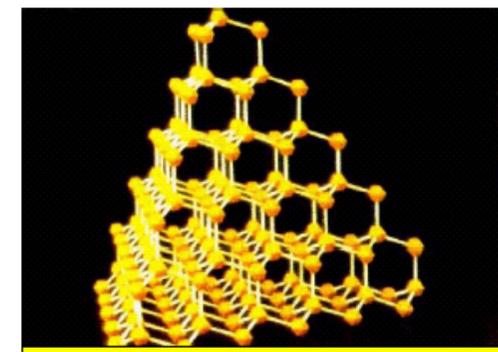
Procédés plasma à basse température pour le dépôt de couches minces de silicium : de l'amorphe au cristallin

Pere Roca i Cabarrocas

Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, Ecole Polytechnique
Institut Photovoltaïque d'Ile de France, Palaiseau
pere.roca@polytechnique.edu

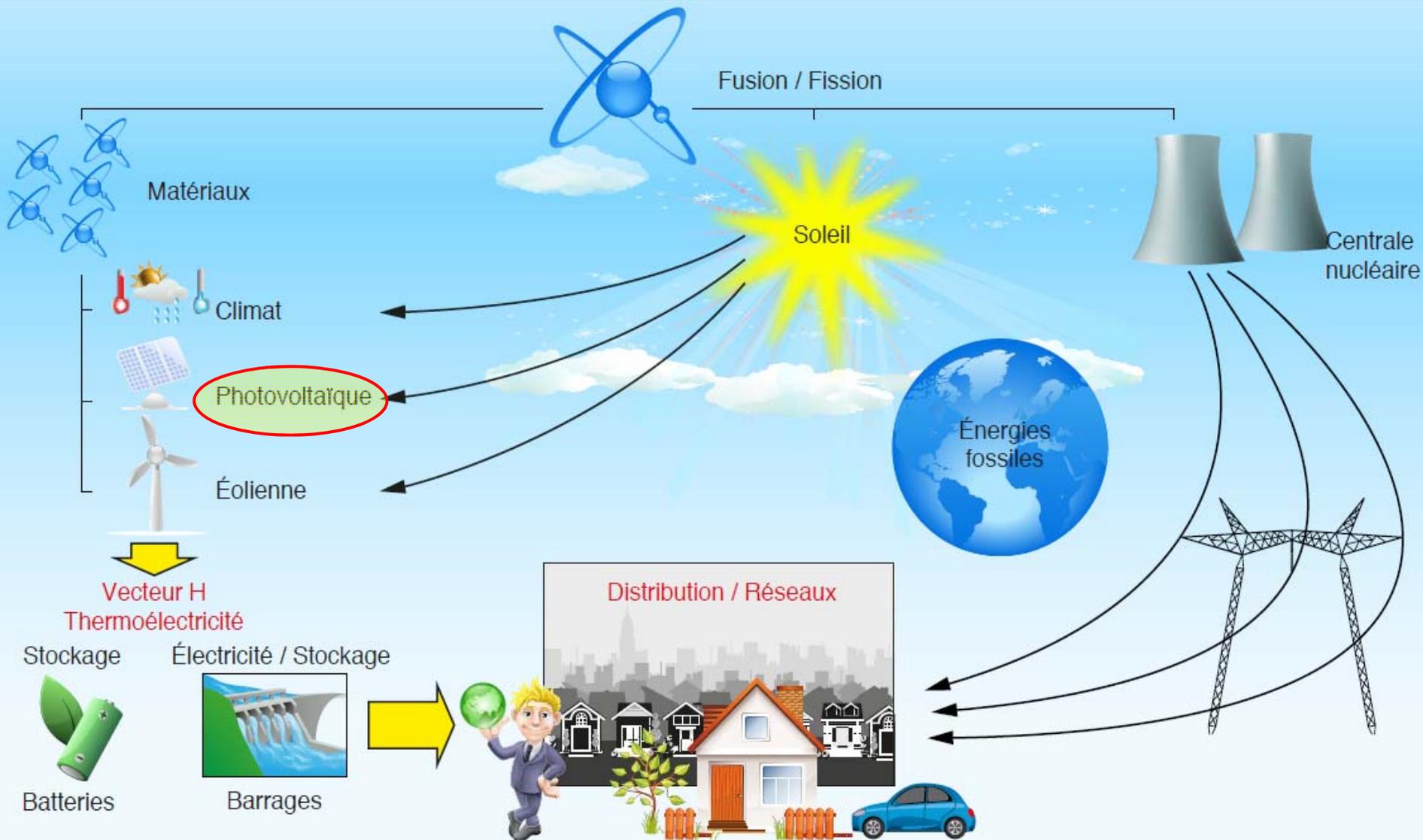


Hydrogenated amorphous silicon

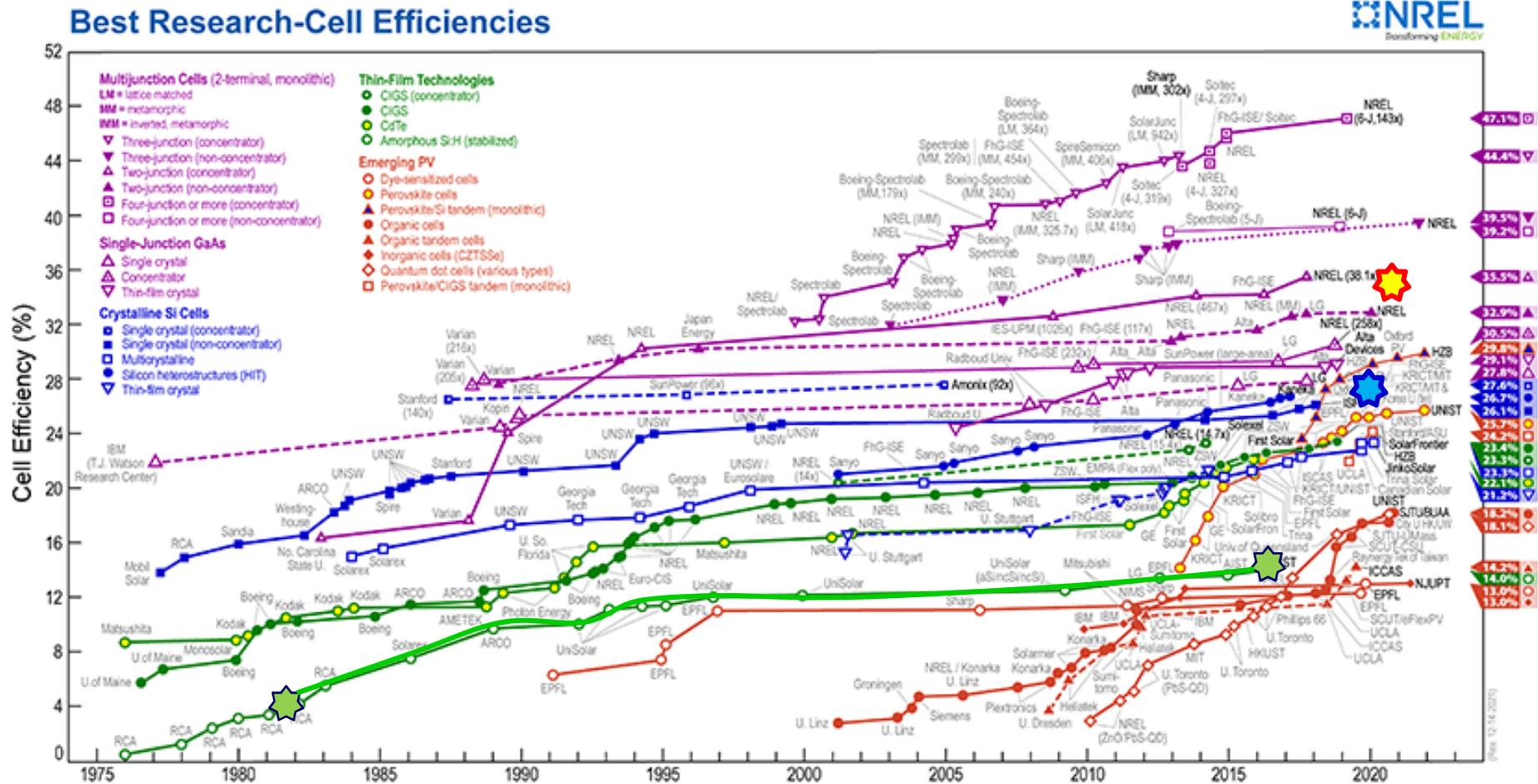


Single crystal silicon

Contexte

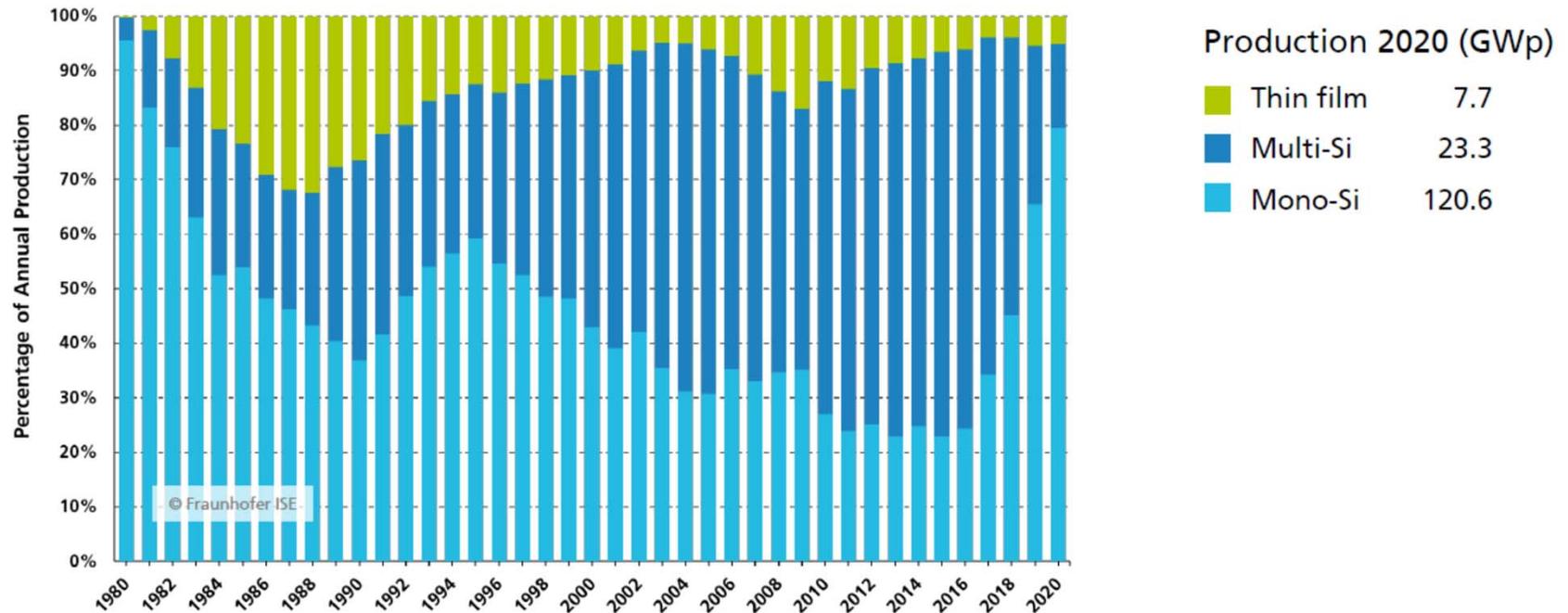


Zoologie et course au rendement des cellules



Le marché du Photovoltaïque

PV Production by Technology Percentage of Global Annual Production



> 90% du marché (150 GW en 2020) du PV basé sur c-Si

Pourquoi ?

La cellule AlBSF: pierre angulaire du PV c-Si

Process flow

Silicium fondu à ~1500 °C
Lingots de 1 tonne

Decoupage en briques

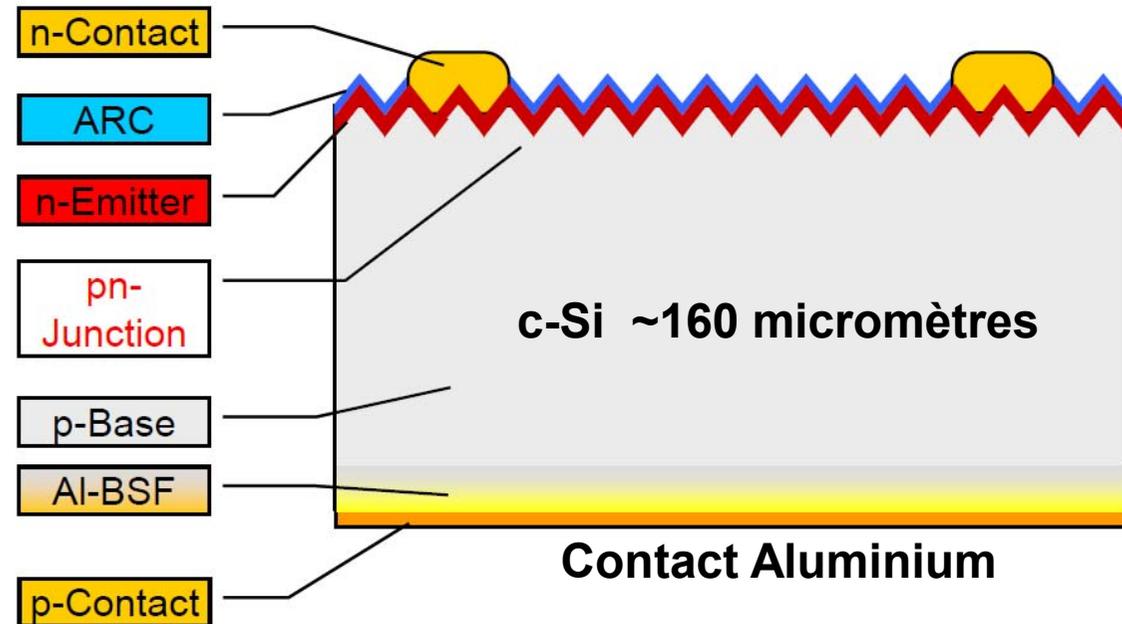
Decoupage en plaquettes
~160 μm

Jonction P/N
Diffusion POCl₃ à 800°C

Gravure plasma des bords

Dépôt plasma a-SiN:H (ARC)

Recuit haute temperature
"firing"



- Technologie simple
- Peu d'étapes
- Facile a reproduire
- Grande productivité

Quels sont les défis : un peu de recul

Est-ce que la technologie actuelle peut avoir un impact significatif sur notre mix énergétique ?

➤ Prévisions de la demande de puissance en 2100 ~ 46 TW

❑ Hypothèse: 30% fournis par le PV → 13.8 TW

❑ Facteur de charge du PV ~15% → ~ 92 TW_p de PV installé nécessaire

❑ Si la durée de vie des panneaux est de 25 ans (**40 ans**)

→ production annuelle de 3.68 TW_p/an en régime stationnaire

A comparer à 0,15 TW produits en 2022 (facteur 25)

0.2 GW en 2000 vers 150 GW en 2020 (facteur 250 en 20 ans)

M. Tao, Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities (Springer, 2014)

La feuille de route de l'IPVF



Technologies conduisant a un rendement de 30%
avec un coût inférieur à 30 c\$/Wp en 2030

P1. ANALYSES ET
OPPORTUNITÉS
TECHNO-
ÉCONOMIQUES

P2. MODULE
TANDEM
PÉROVSKITE
SUR SILICIUM

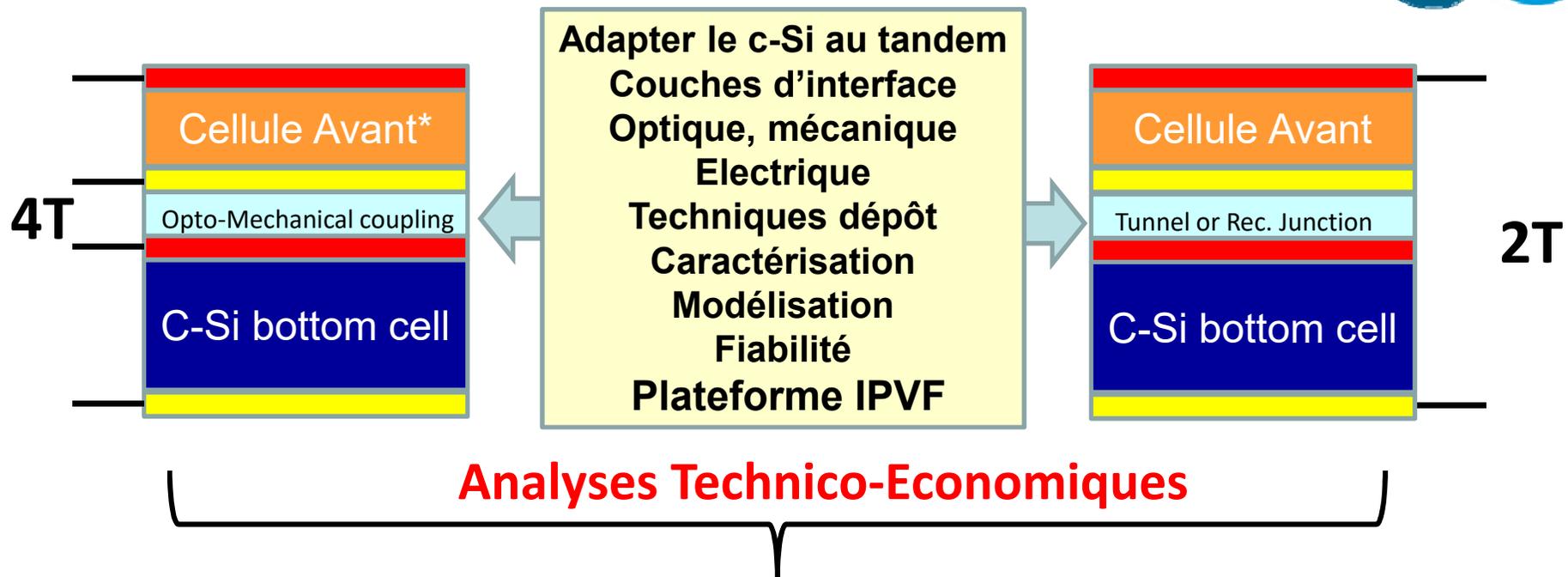
P3. CELLULE
TANDEM III-V BAS
COÛT SUR
SILICIUM

P4.
CARACTÉRISATION
MODÉLISATION ET
FIABILITÉ

P5. SOLAR TO
FUEL

P6. AUX
FRONTIÈRES DU
PHOTOVOLTAÏQUE

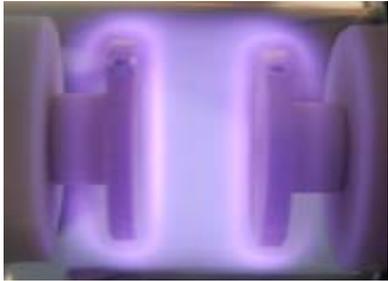
Cellules Tandem à l'IPVF



Solutions adaptés pour l'industrie photovoltaïque
Transfert procédés et briques technologiques

*Cellule avant: Pérovskite, Matériaux III-V ou II-VI

Couches minces de Si par PECVD



"de l'amorphe au cristallin"

Plan



1. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

Un peu d'histoire, des succès et des limitations

2. Le silicium polymorphe (pm-Si:H) et nanocristallin (nc-Si:H)

Cellules tandem et triple jonction

3. Le mariage de raison: cellules à hétérojonction

Combinaison du c-Si avec le a-Si:H

4. L'épitaxie par plasma à 200 °C

Du silicium cristallin au prix du a-Si:H

Quid des matériaux III-V?

5. Bilan et Perspectives

Un peu d'histoire: le a-Si:H depuis 1879

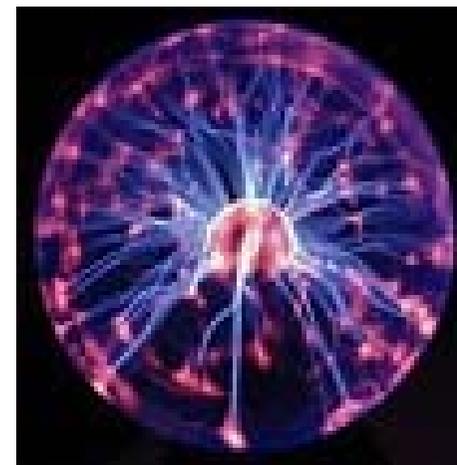
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS. 113

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 JUILLET 1879.

Présidence de M. Friedel.

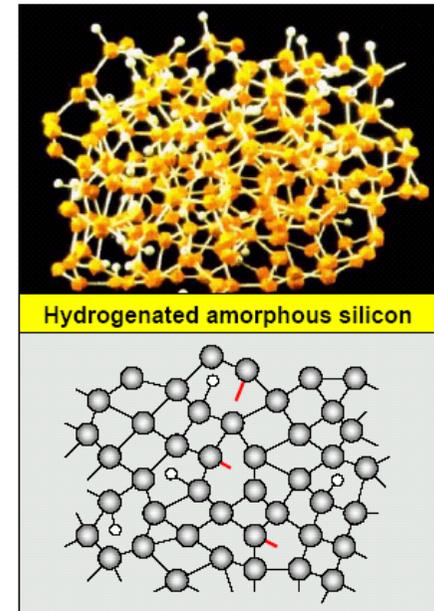
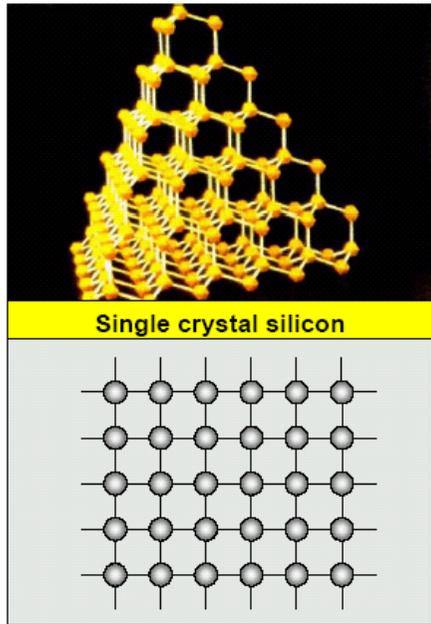


Sur la formation thermique de l'hydrogène silicié ;
par M. J. OGIER.

118 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

exerce sur les combinaisons hydrogénées formées avec des dégagements de chaleur voisins. J'ai constaté, en effet, qu'un petit nombre de fortes étincelles électriques détruisent ce gaz rapidement, avec précipitation de silicium amorphe. La décomposition s'effectue même en totalité, ce qui n'a pas lieu par exemple avec le gaz ammoniac.

Silicium amorphe hydrogéné versus c-Si

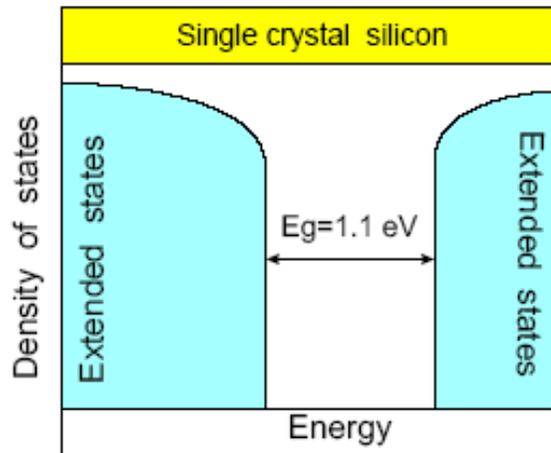


Ordre versus désordre

Purété versus défauts

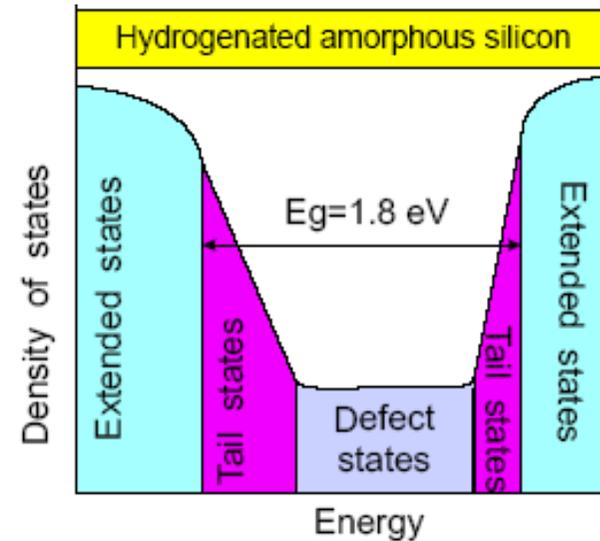
Forte / Faible

Mobilité des charges



1000 cm²/V.s

1 cm²/V.s



Couches minces de silicium amorphe (a-Si:H)

Elles sont la base de l'électronique sur grandes surfaces

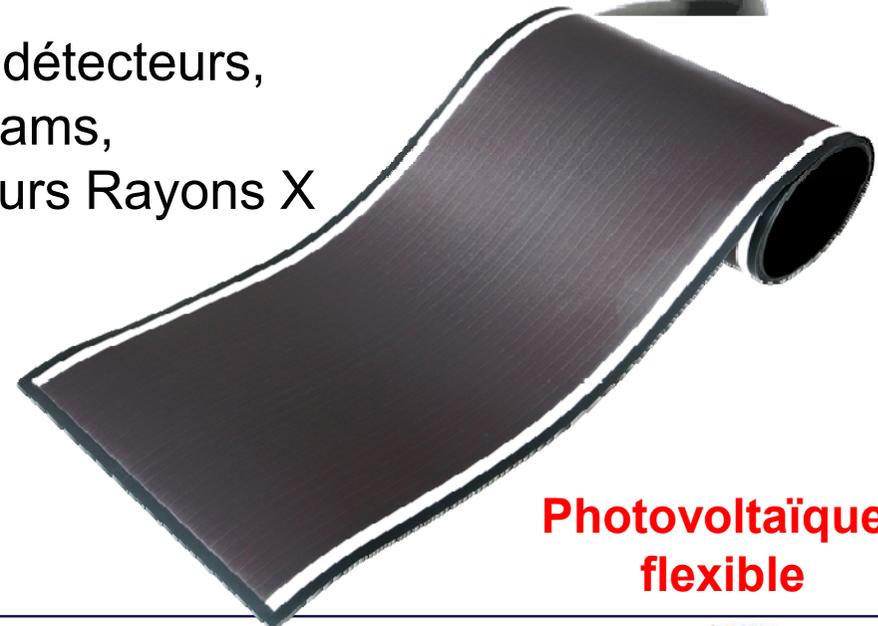
Photovoltaïque intégré au bâtiment



TFTs, Ecrans plats

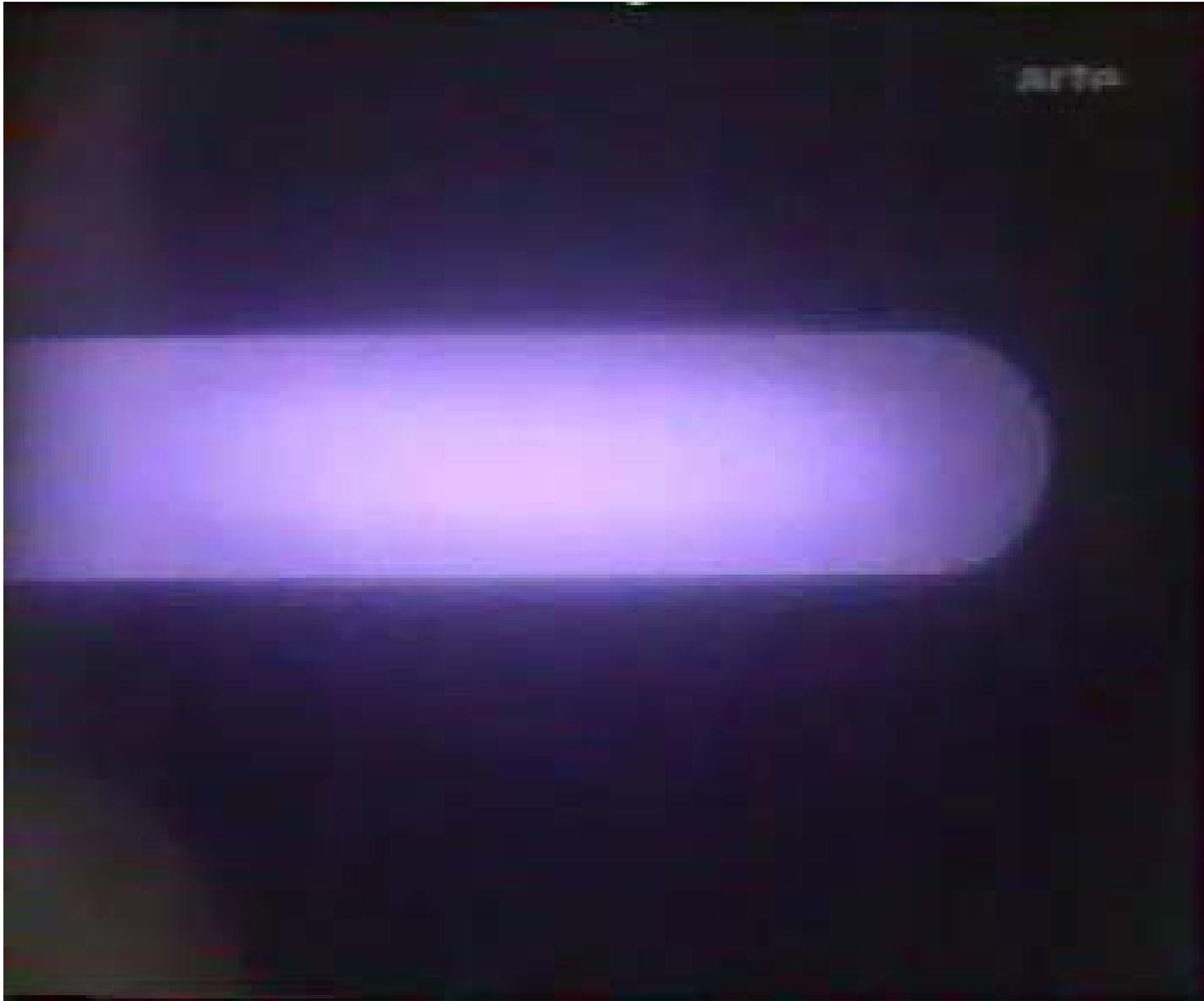


Photo détecteurs,
Webcams,
Imageurs Rayons X
etc.

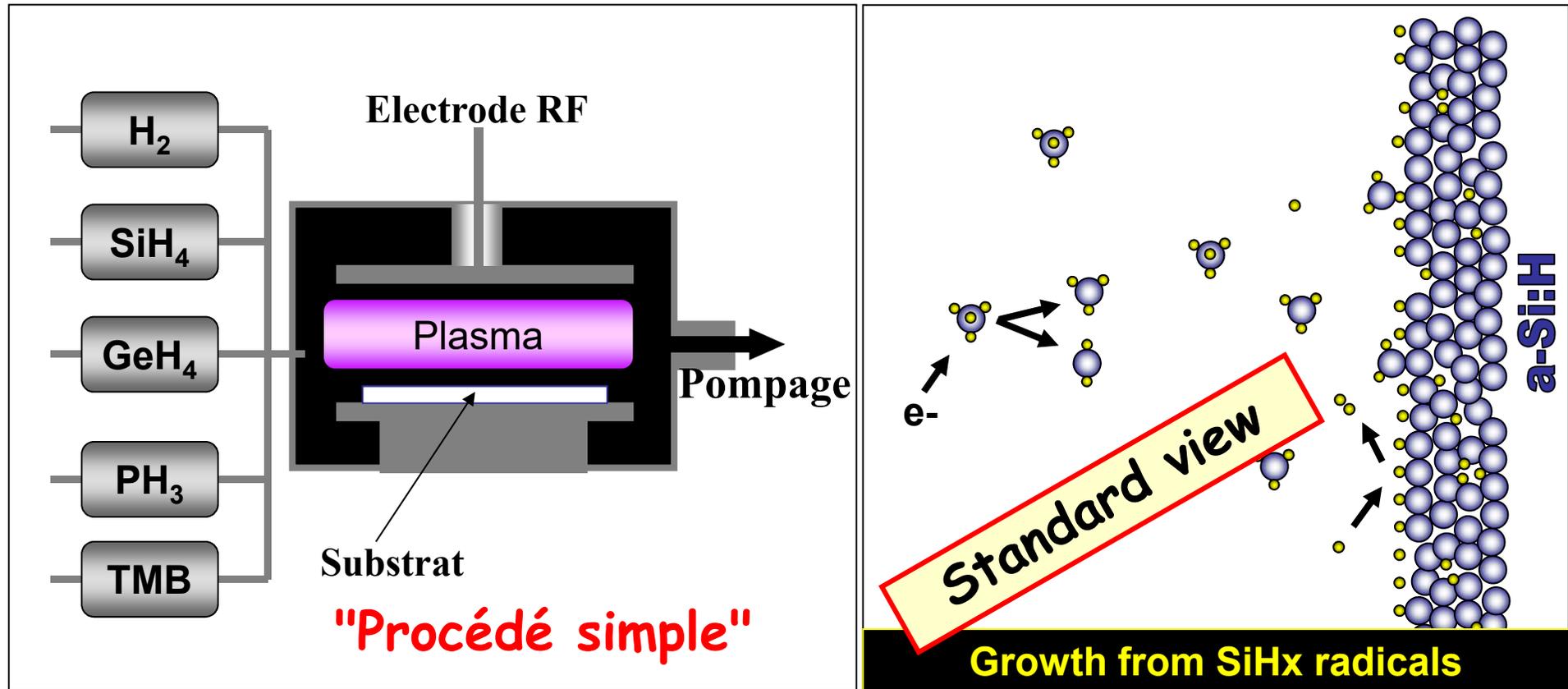


**Photovoltaïque
flexible**

Décharge électrique dans un gaz : procédés plasma



Comment ça marche ?

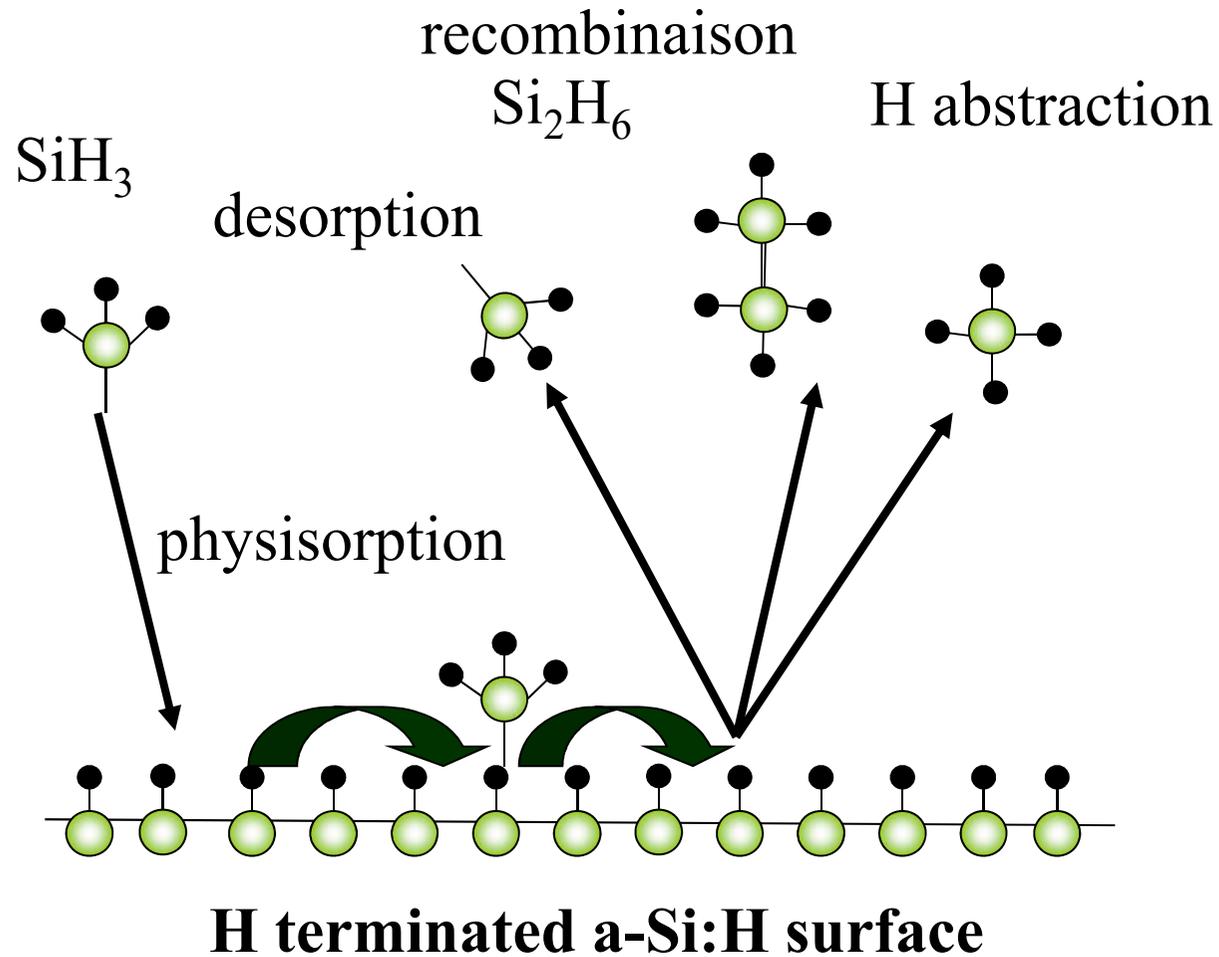


Points forts:

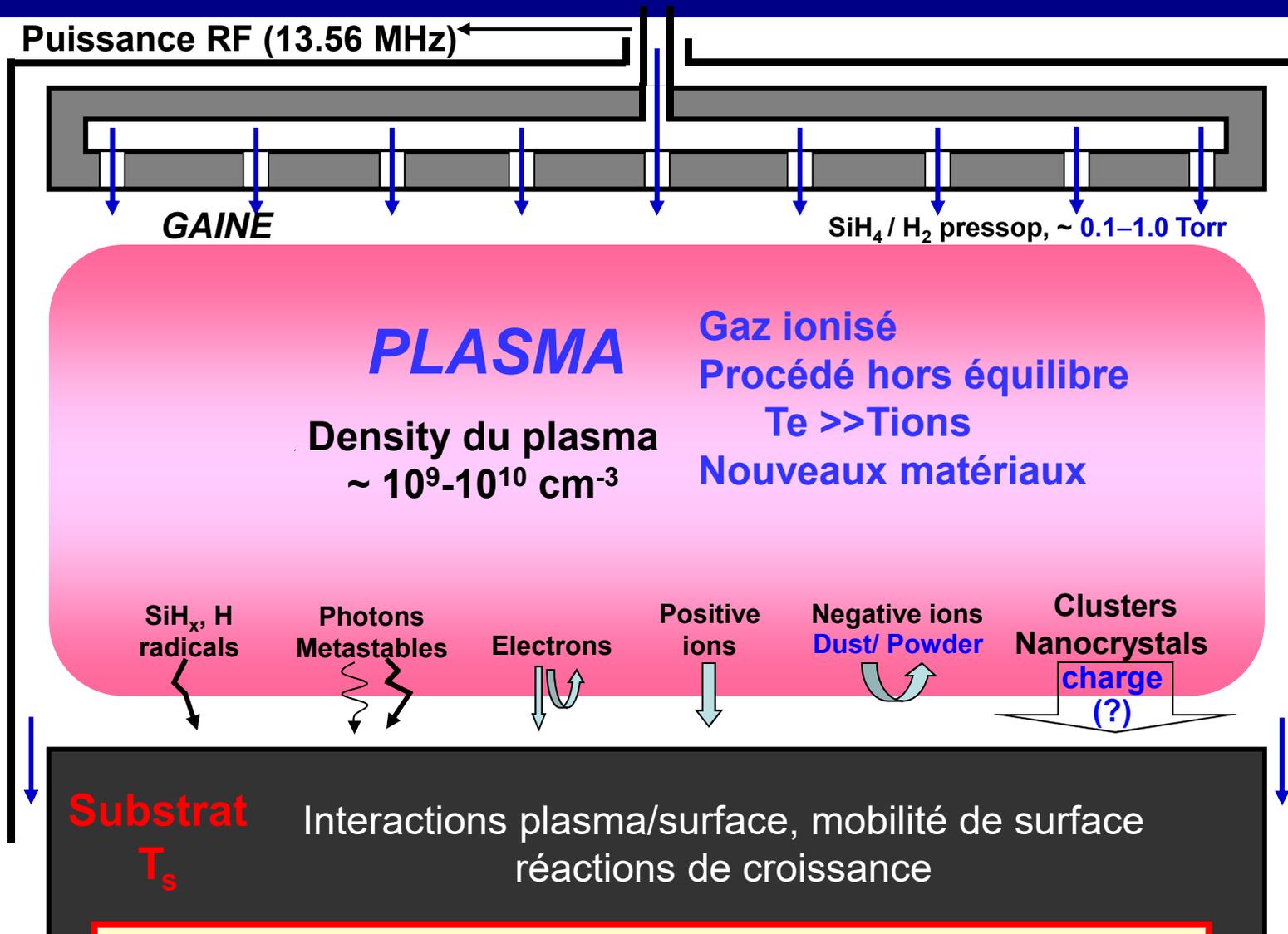
- Basse température $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$
- Grandes surfaces $> m^2$
- Substrats flexibles: Procédés R2R

Le modèle standard de dépôt du a-Si:H

Basé sur la diffusion de surface de radicaux SiH_3



Et si on rentre dans les détails...



Il y a bien plus que du SiH_3 . On le verra par la suite

Premier problème: le dopage

La règle de l'octet

La coordination des atomes dans un solide amorphe est le minimum de

$$[N, 8-N]$$

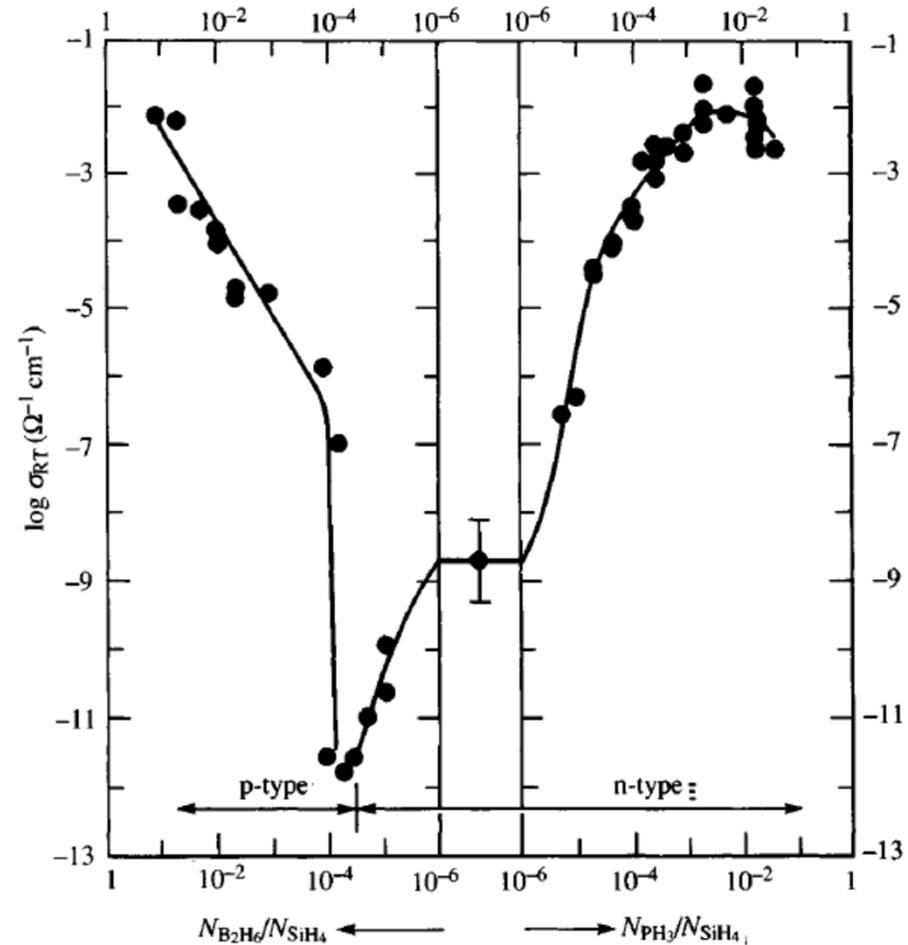
N est nombre de valence de l'atome

Dopage pas possible !

Modèle du dopage dans a-Si:H
Robert Street

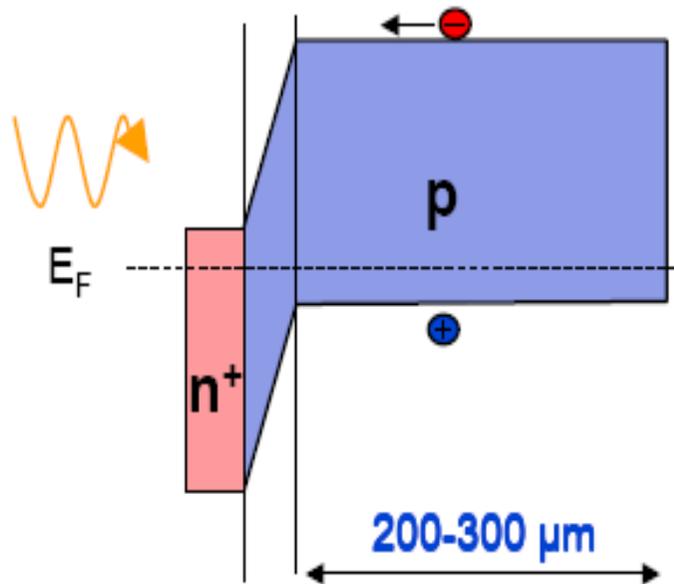


Démonstration expérimentale du dopage Spear et Le Comber en 1974



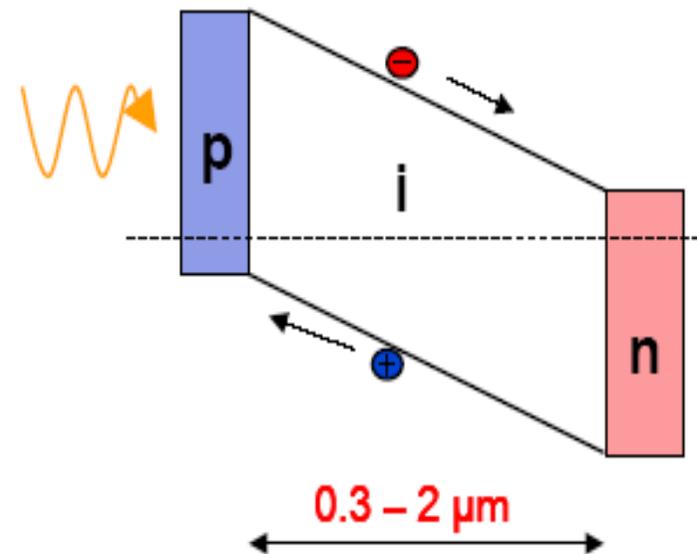
Jonction P/N versus PIN

Mono- and Multi, c-Si



c-Si: excellentes propriétés électriques
transport assuré par la diffusion

a-Si:H, μ c-Si:H



a-Si:H, separation des charges et
transport assurés par la diffusion

Fabrication d'une cellule PIN

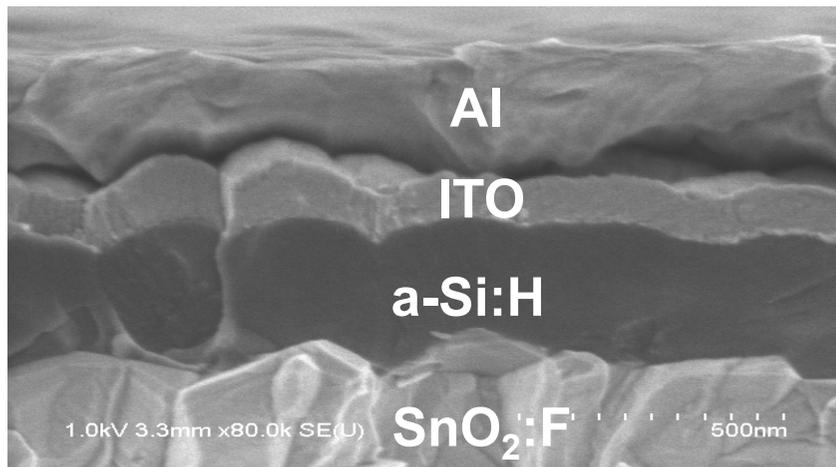
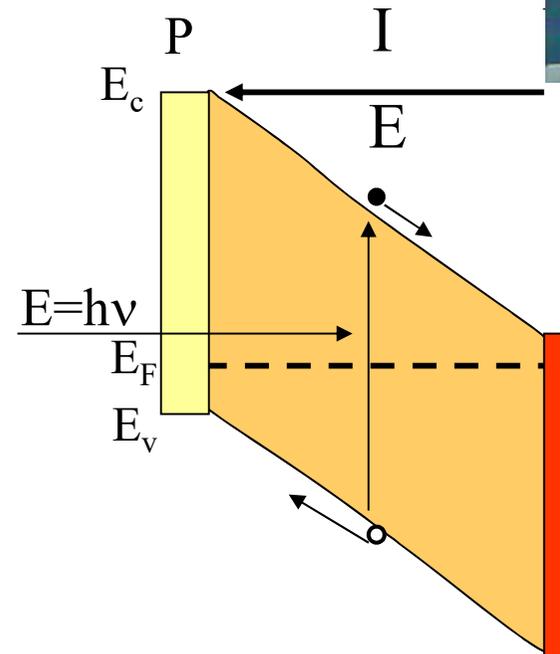
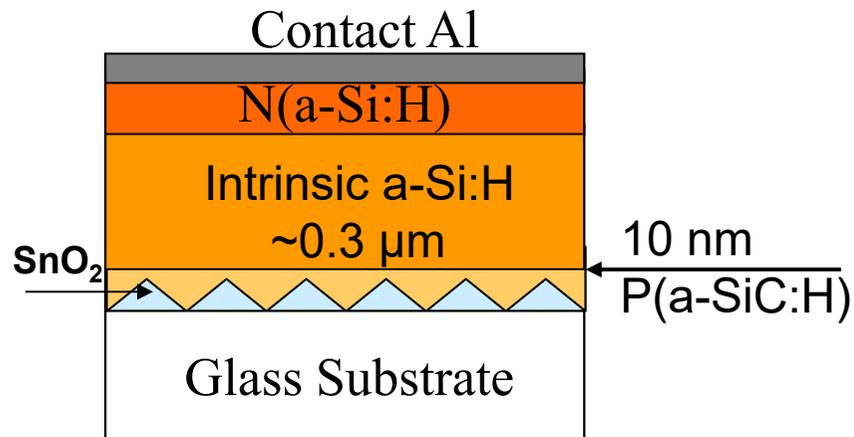
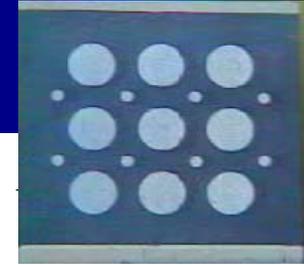


Image au microscope électronique

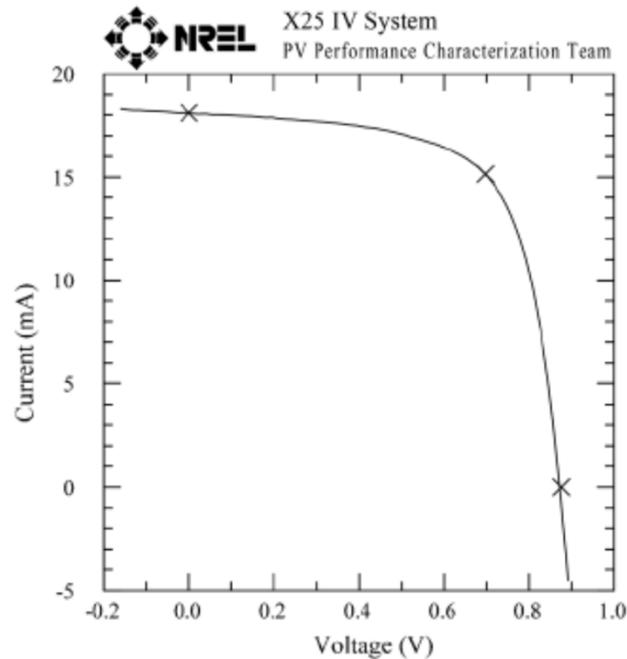
$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_{incident}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{incident}}$$

Etat de l'art cellules PIN à base d'a-Si:H

Oerlikon Solar-lab Neuchatel (Switzerland)

a-Si Cell

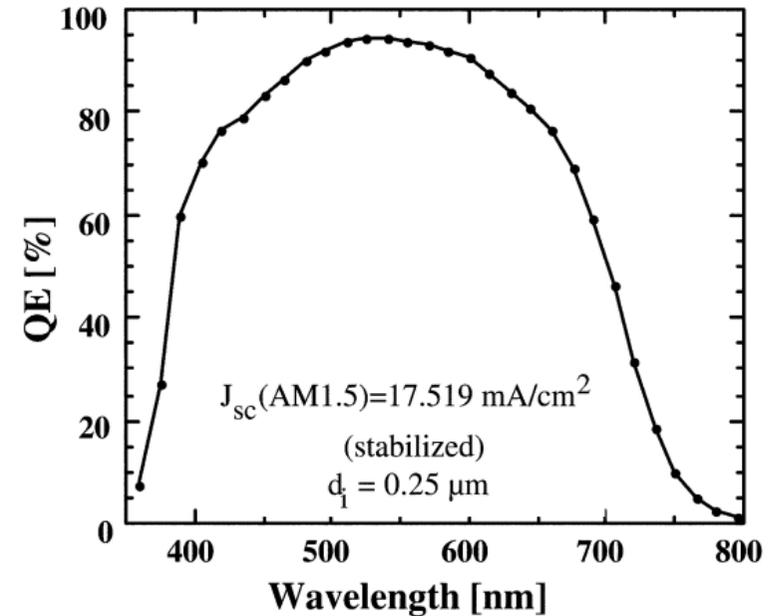
Device ID: 3497 Device Temperature: 24.8 ± 0.5 °C
 Jul 07, 2009 10:24 Device Area: 1.047 cm^2
 Spectrum: ASTM G173 global Irradiance: 1000.0 W/m^2



FF	Voc (V)	Jsc mA/cm ²	η(%)
66.58	0.876	18.1	10.1%

Réponse spectrale

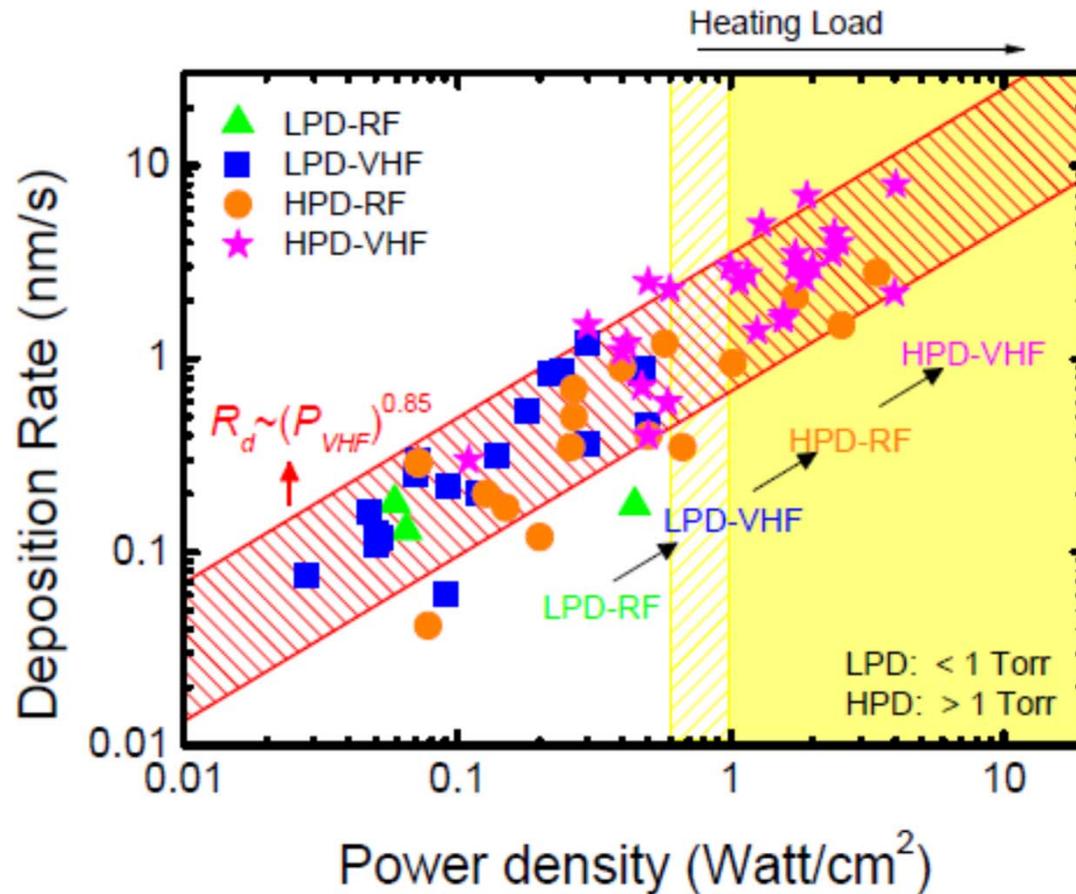
J. Meier et al. Thin Solid Films 451-452 (2004) 518



Rendre compétitif:

- 1. Coût → Vitesse dépôt
- 2. Rendement → Gamme spectrale

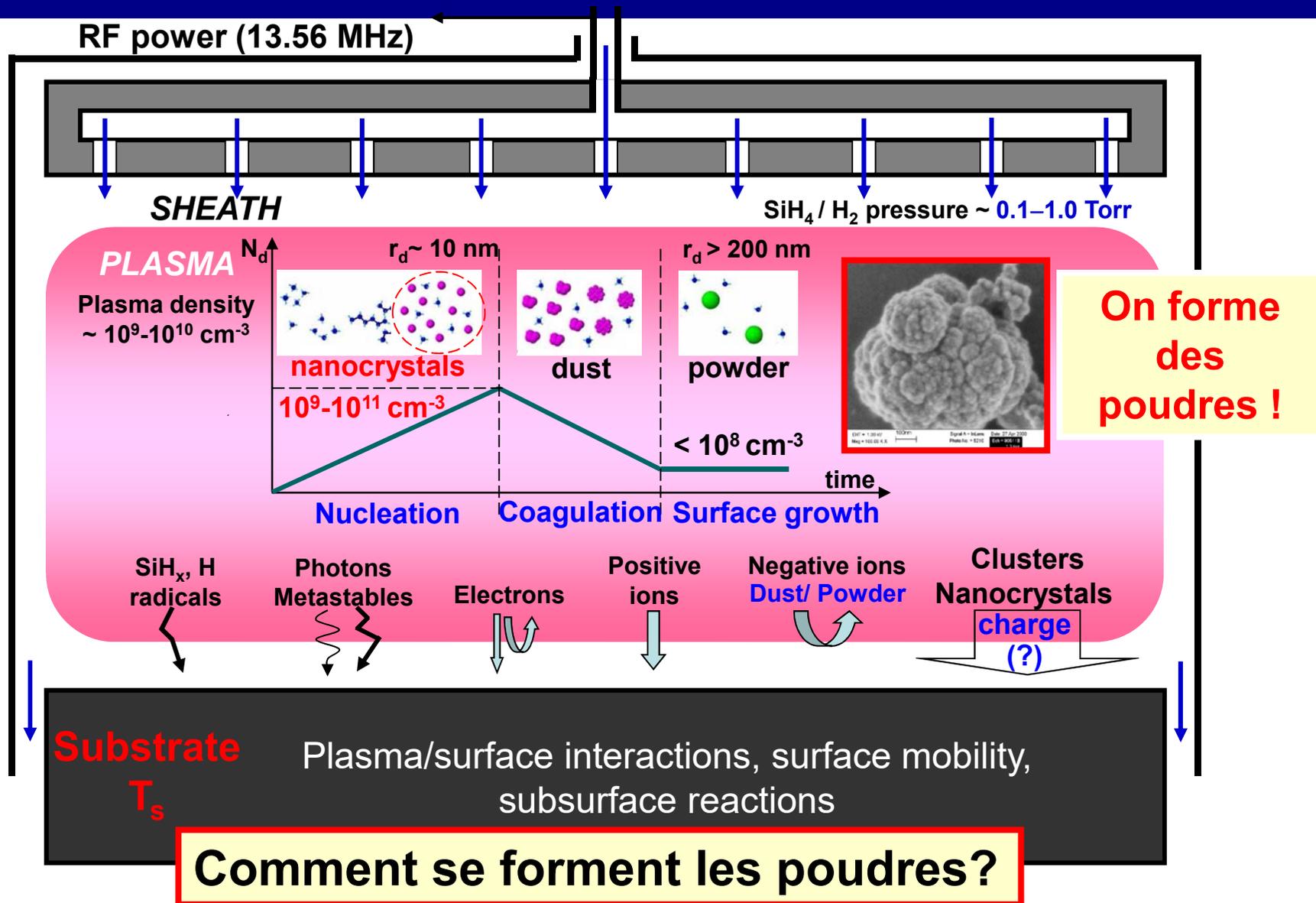
1. Productivité: augmenter la vitesse de dépôt



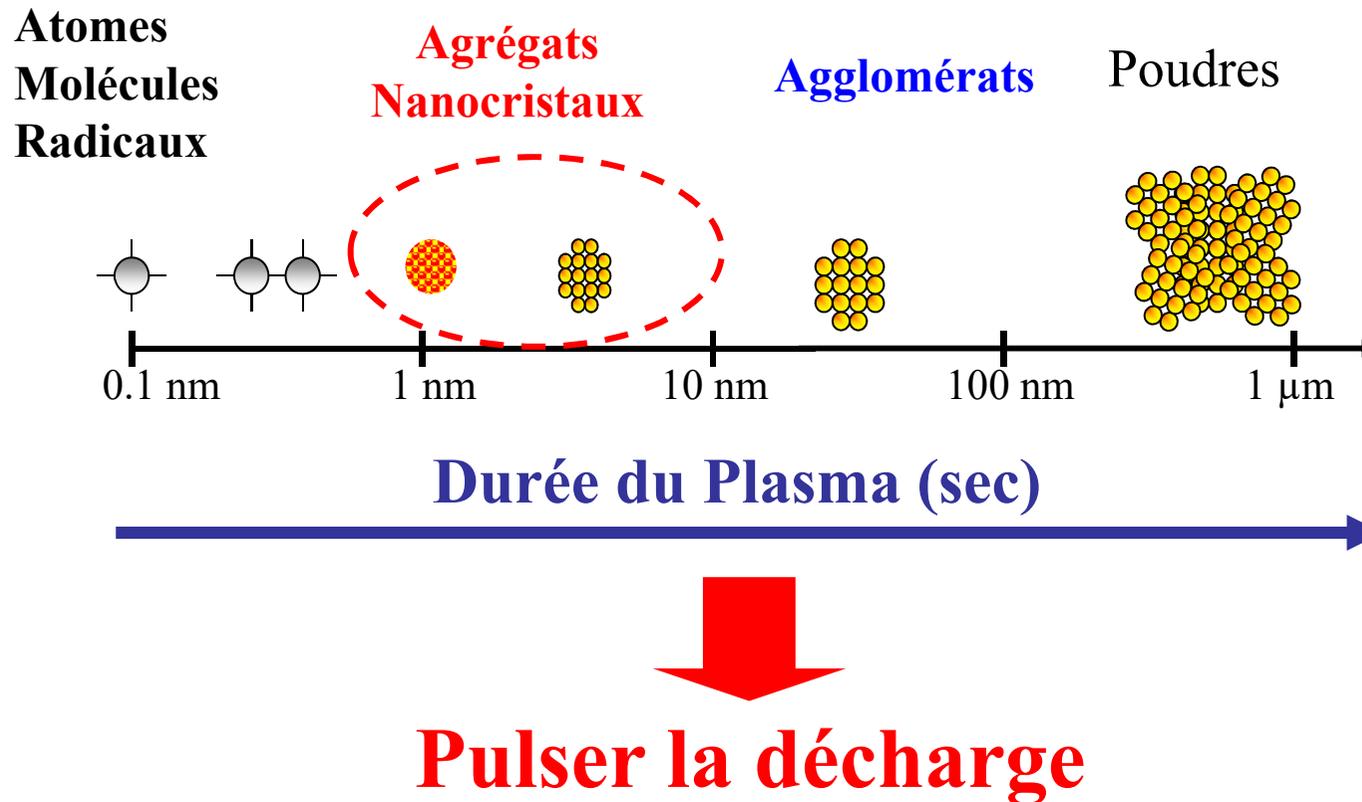
Il suffit
d'augmenter
la puissance
qu'on injecte
dans le plasma

Smets, et al. JAP 104, 034508 (2008)

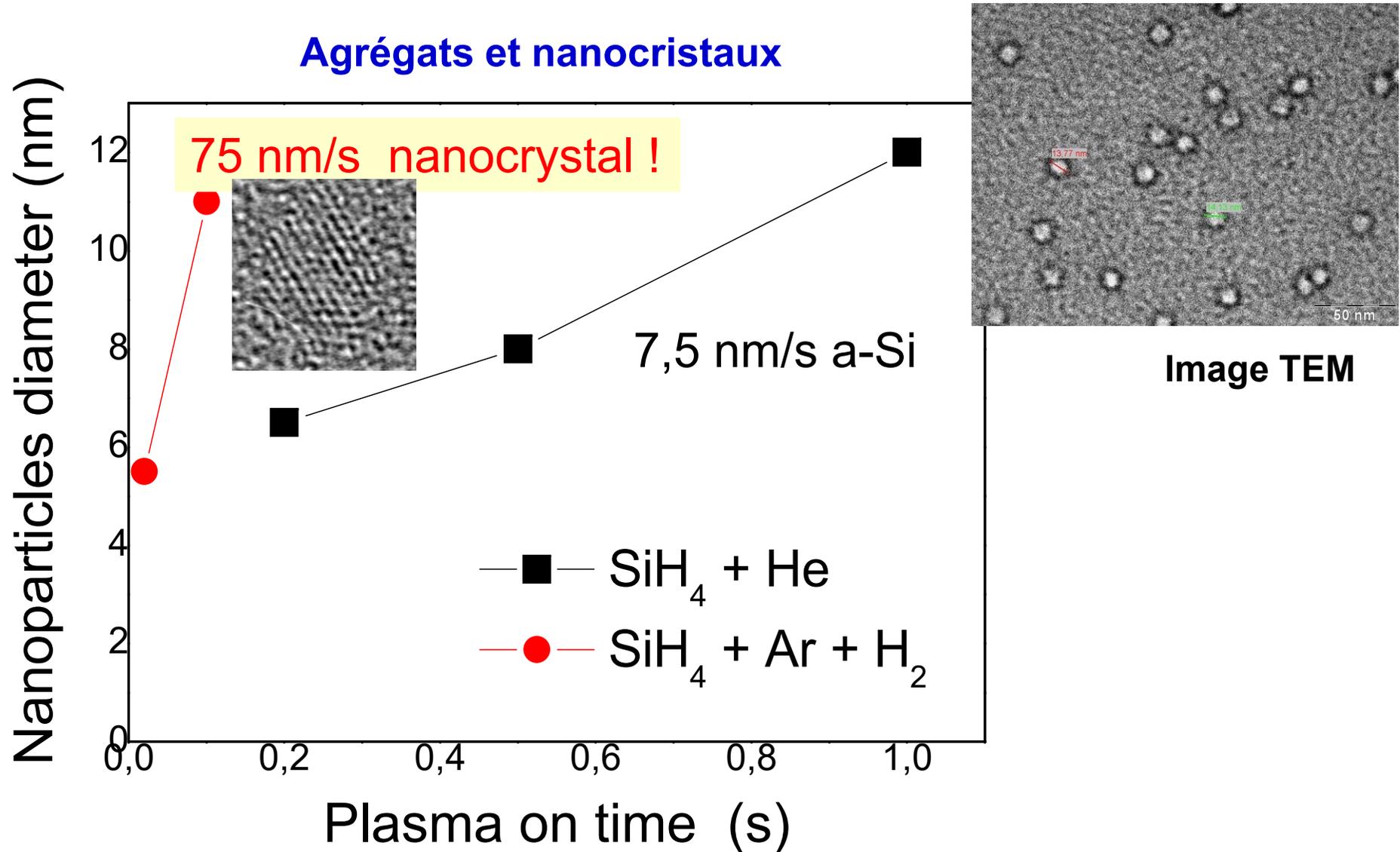
Pas si simple: rentrons dans les détails...



Essayons de comprendre

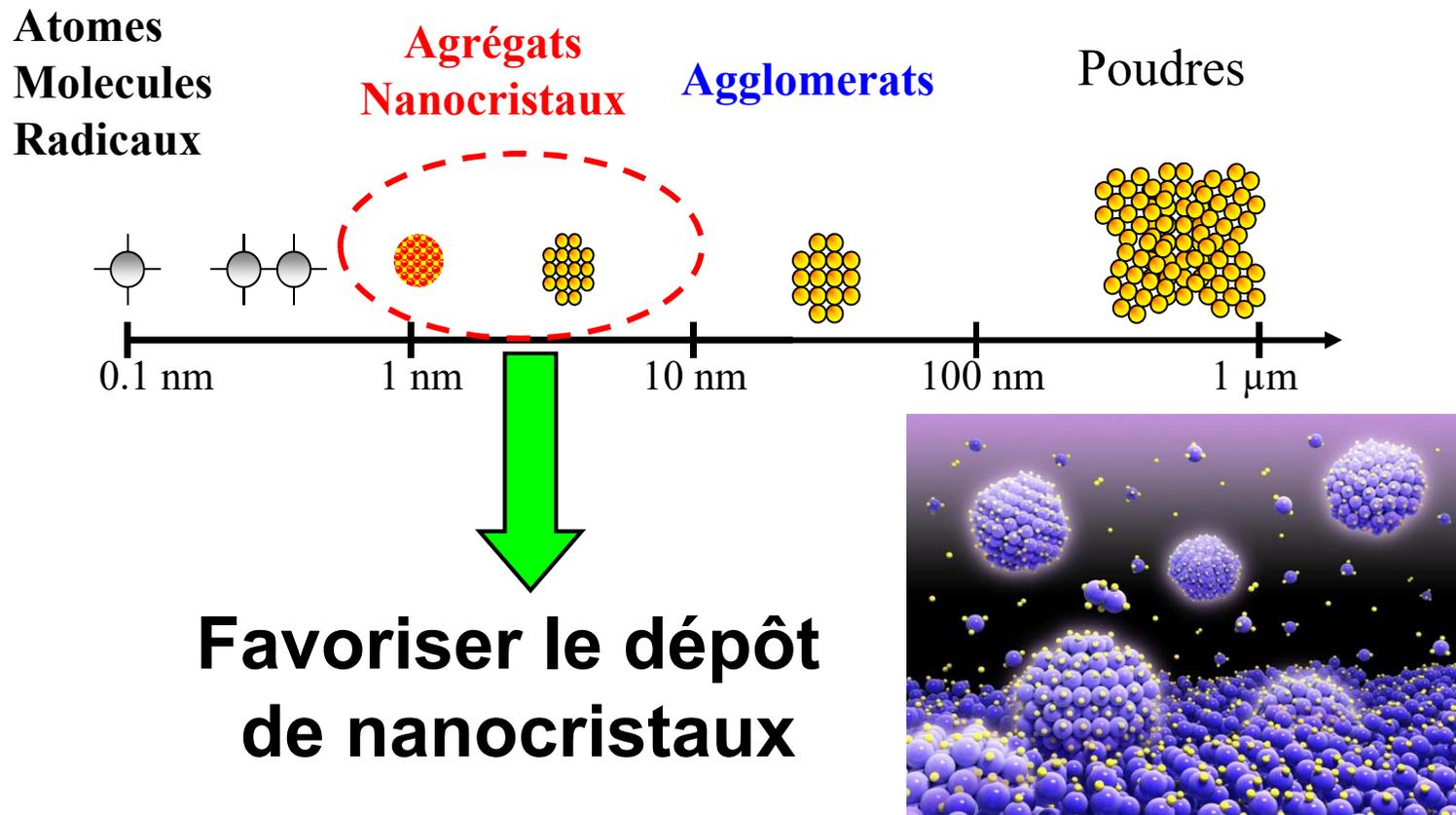


Première seconde de la formation de poudres



"Je change le fusil d'épaule"

Nouvelle approche pour le dépôt de couches minces de Si à grande vitesse

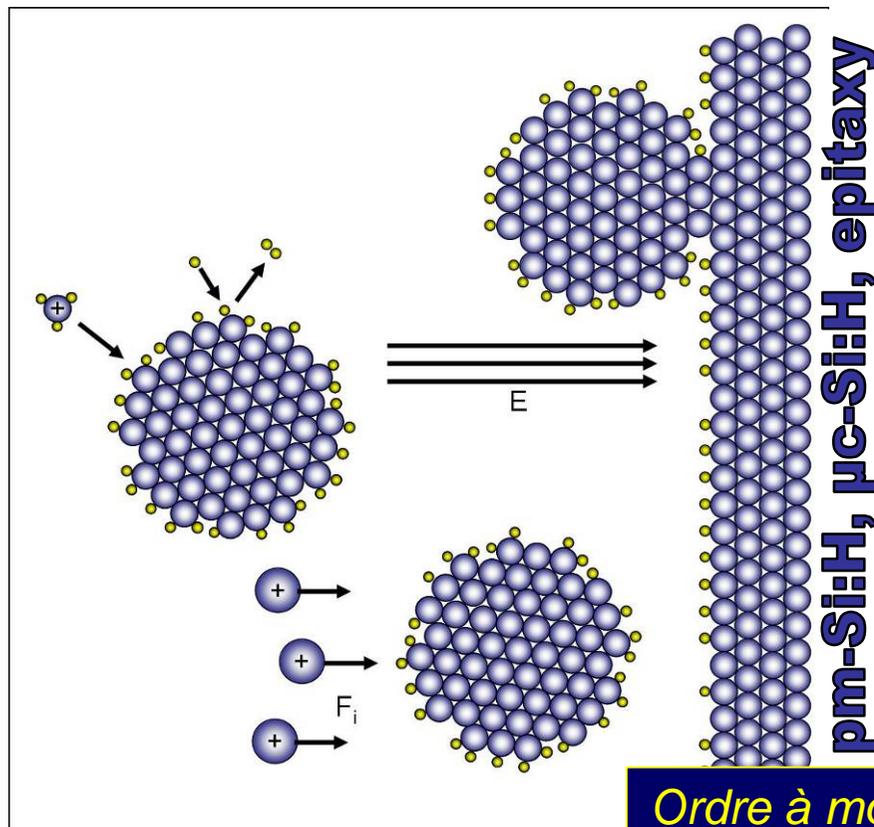


Silicium polymorphe → pm-Si:H

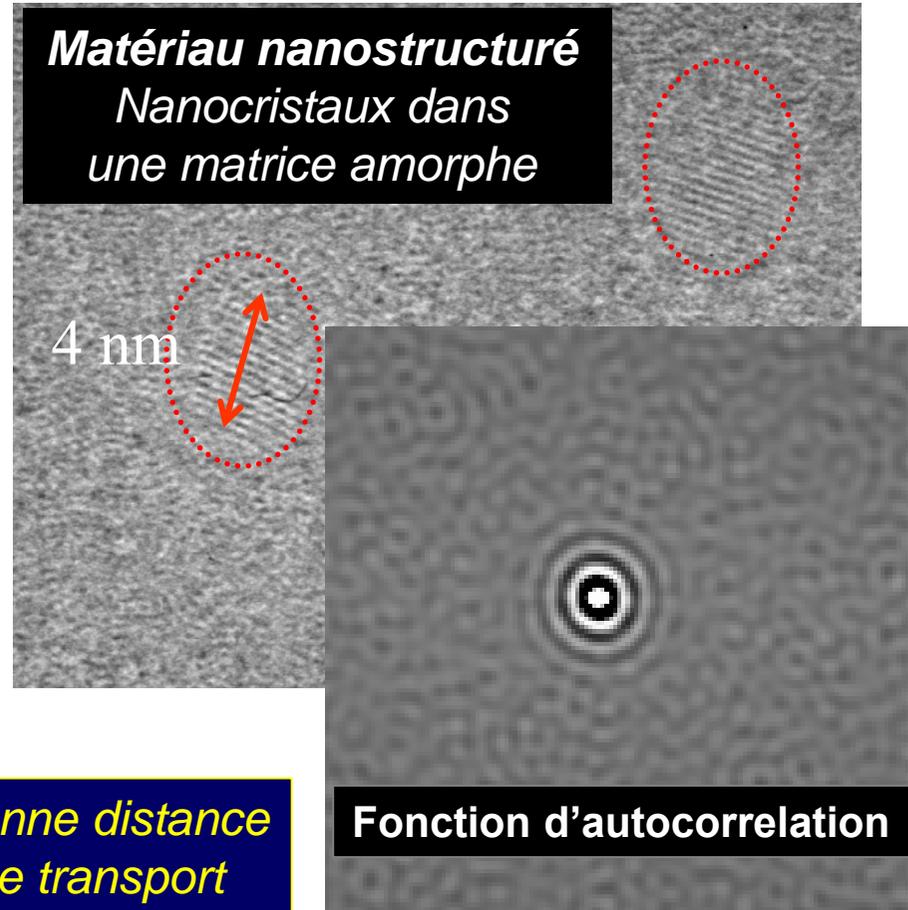
Silicium nanocristallin → nc-Si:H

Le silicium polymorphe : pm-Si:H

Les nanocristaux formés dans le plasma contribuent au dépôt



*Ordre à moyenne distance
Propriétés de transport
et stabilité améliorés*

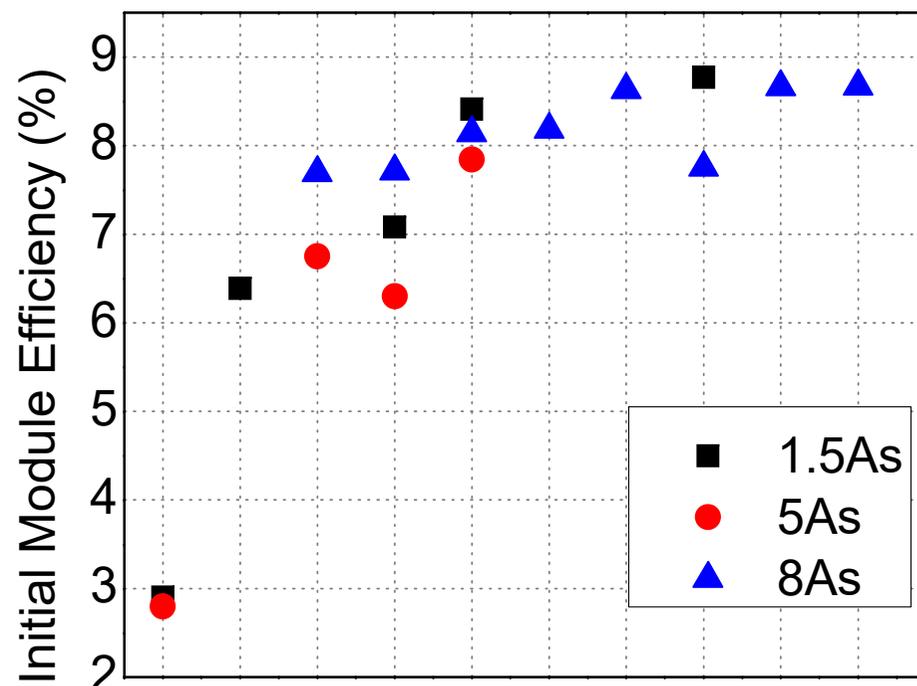
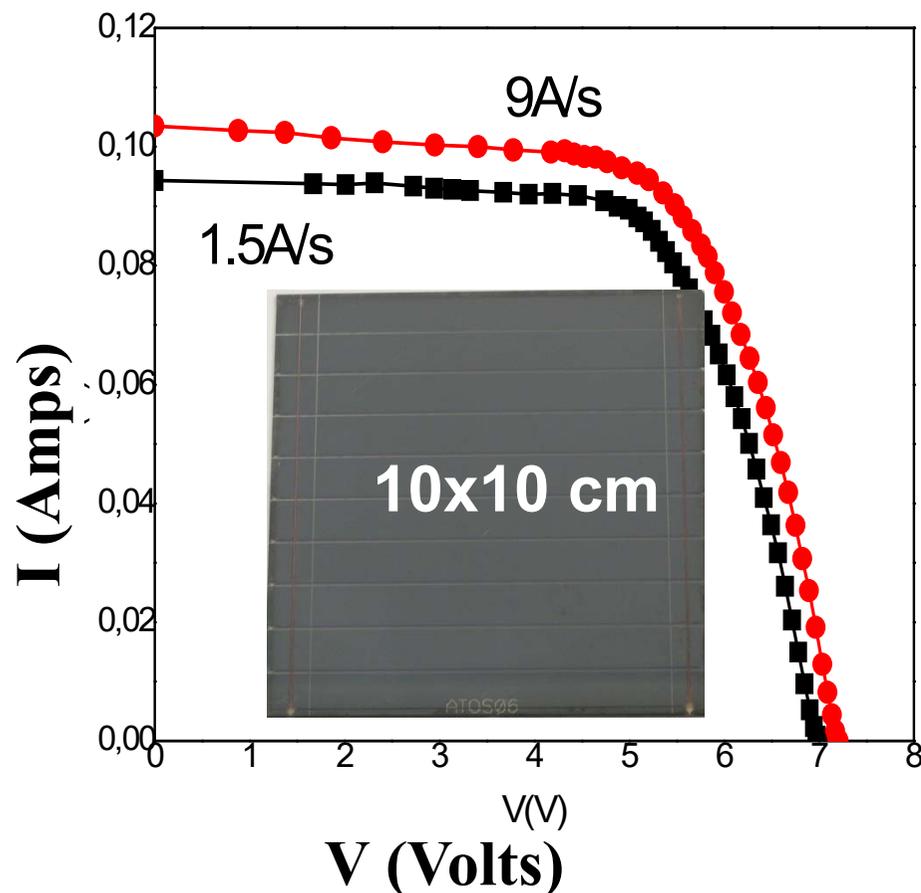


A. Fontcuberta i Morral, H. Hofmeister, and P. Roca i Cabarrocas : "Structure of plasma-deposited polymorphous silicon".
J. Non Cryst. Solids 299-302 284 (2002) ;

Mini-modules à base de pm-Si:H

Grande Vitesse de dépôt ($8\text{\AA}/\text{s} = 5 \text{ min i-layer}$)

Procédé compatible avec l'industrie

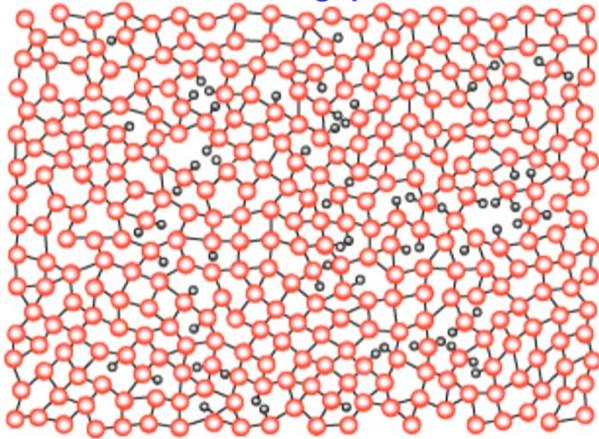


**On a augmenté la vitesse
mais pas le rendement**

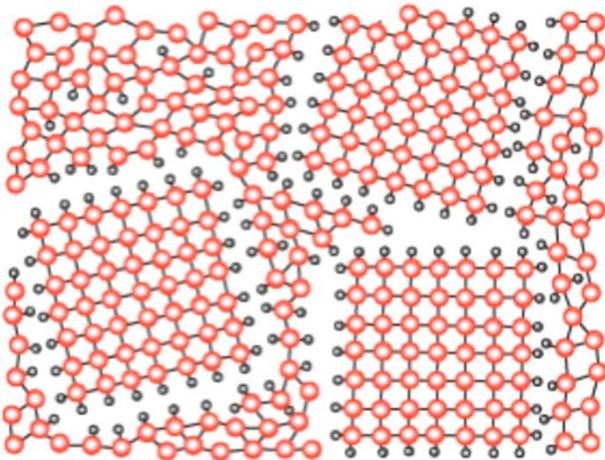
Y.M. Soro et al. J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 2092

2. Elargir la gamme spectrale → réduire le gap du silicium

a-Si:H $E_{\text{gap}} \sim 1,7 \text{ eV}$

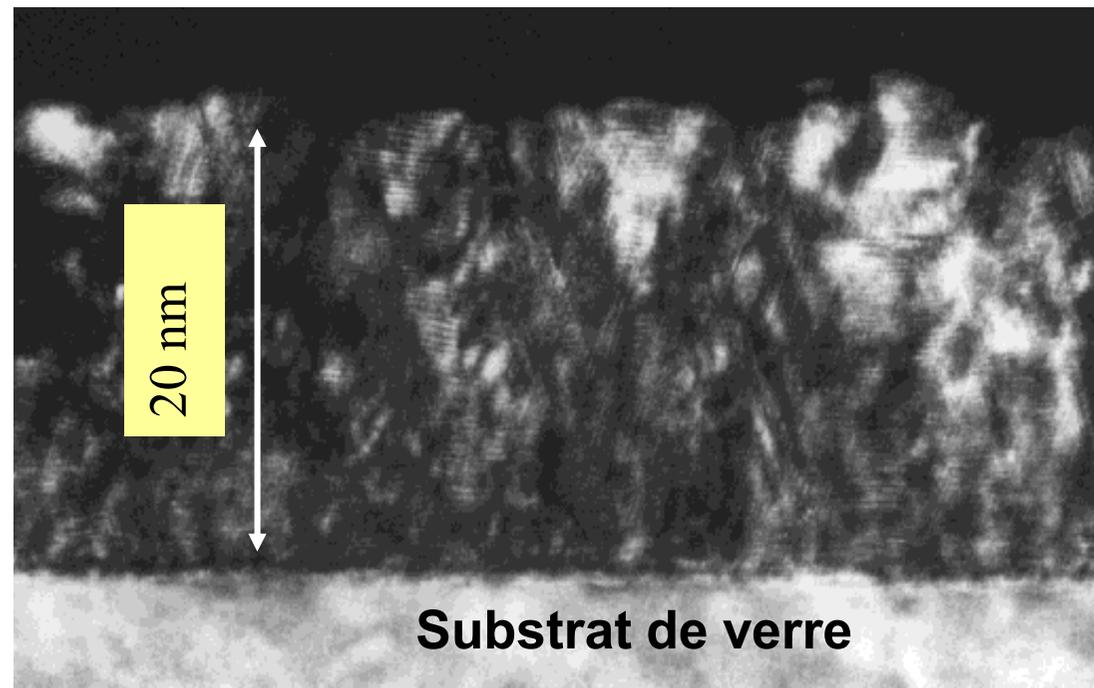


Silicium nanocristallin
nc-Si:H $E_{\text{gap}} \sim 1,1 \text{ eV}$



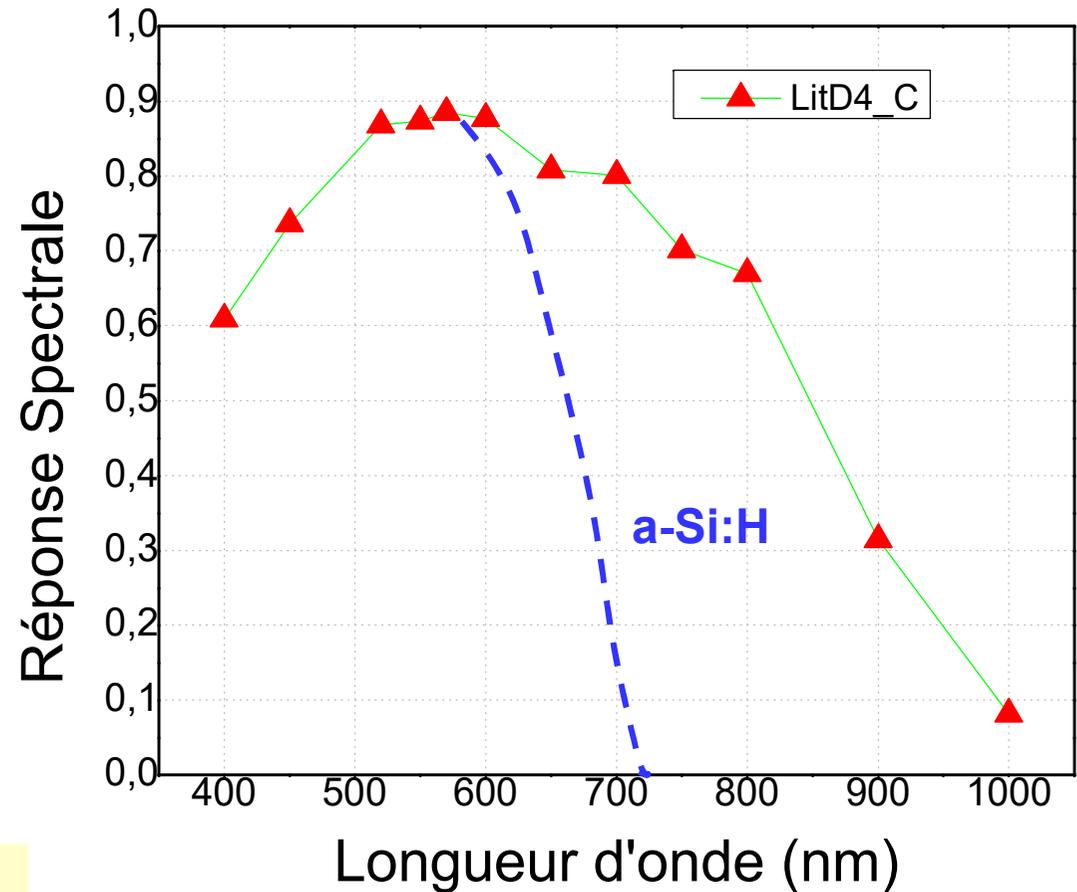
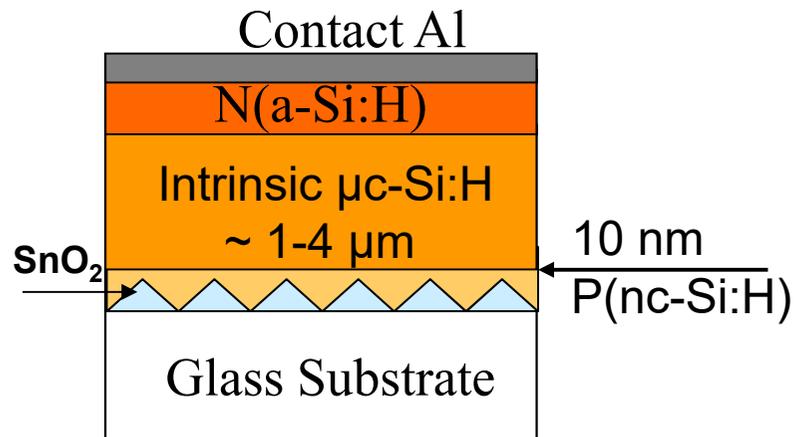
Produire du nc-Si sur un substrat de verre à 200 °C n'est pas gagné d'avance

1. Cristallisation en phase solide "recuit chimique" H
2. Augmenter la contribution de nc-Si formés dans le plasma au dépôt



P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, A. Hadjadj, J. Bertomeu, and J. Andreu. Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 529.

Cellules PIN à base de silicium nanocristallin

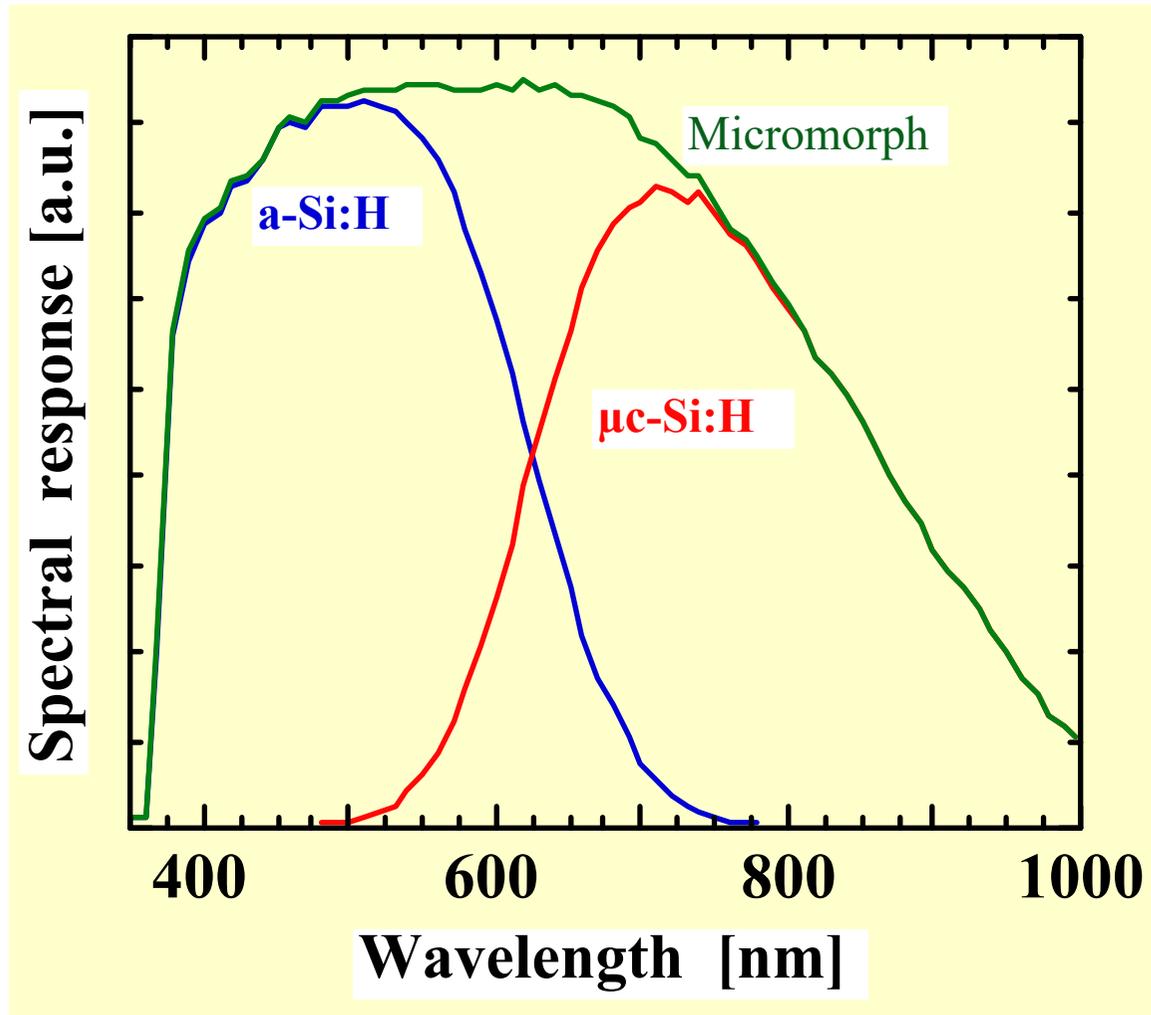
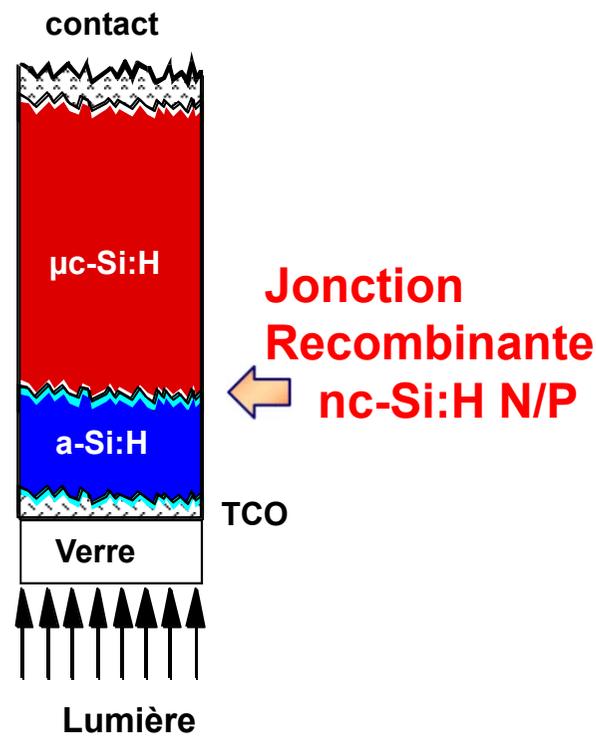


**On a augmenté le J_{sc}
reduit le V_{oc}
Rendement < 10%**

FF	V_{oc}	J_{sc}	$\eta(\%)$
67.3	0.520 V	24.5 mA/cm ²	8.6%

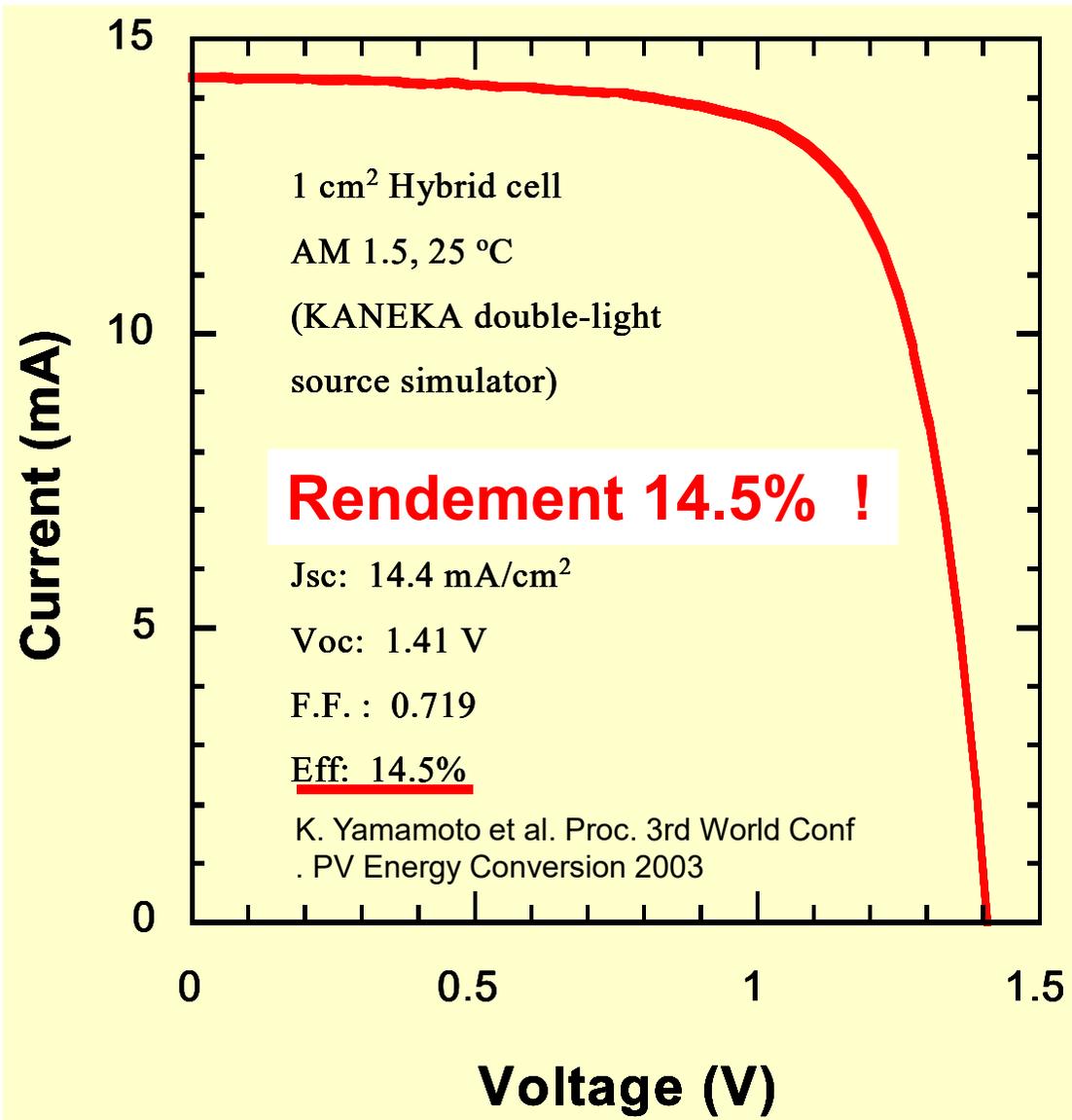
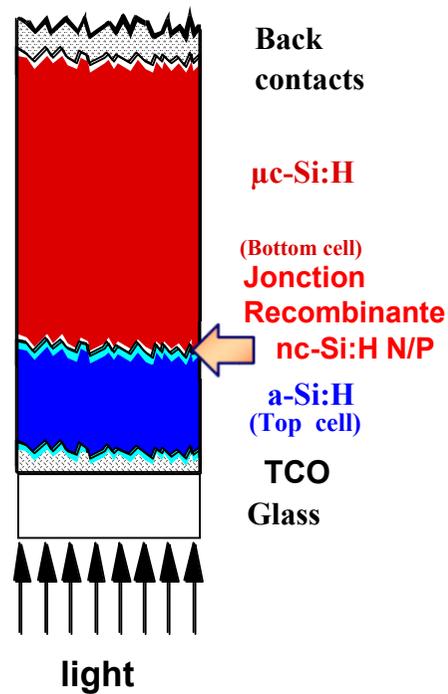
La beauté des procédés plasma: Cellules Tandem

Tandem PIN/PIN

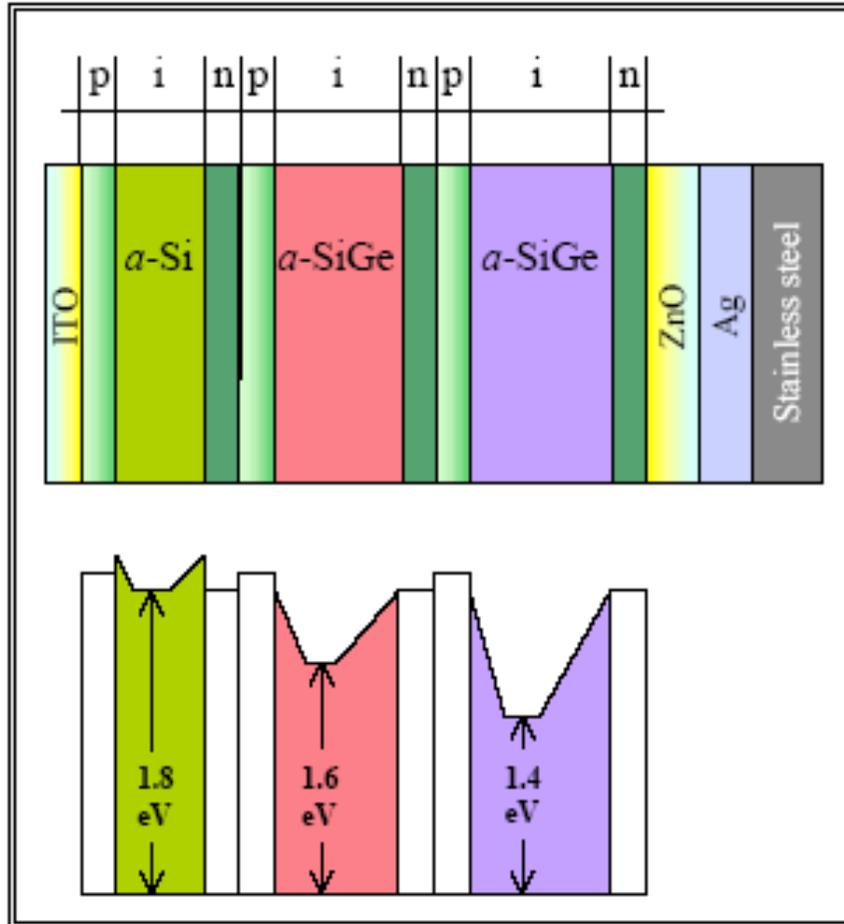


La beauté des procédés plasma: Tandems

Tandem PIN/PIN

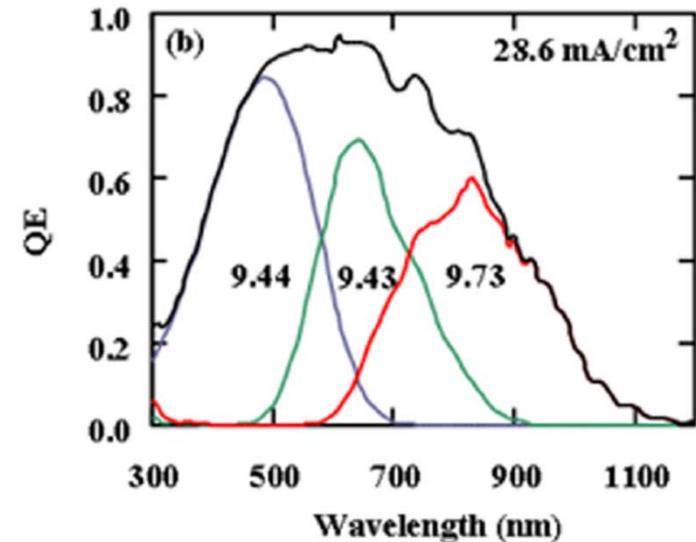
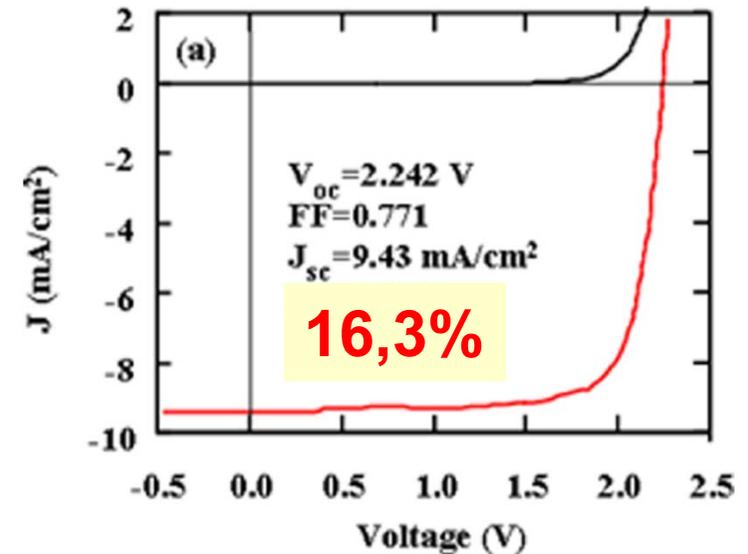


Jamais 2 sans 3: triple jonctions

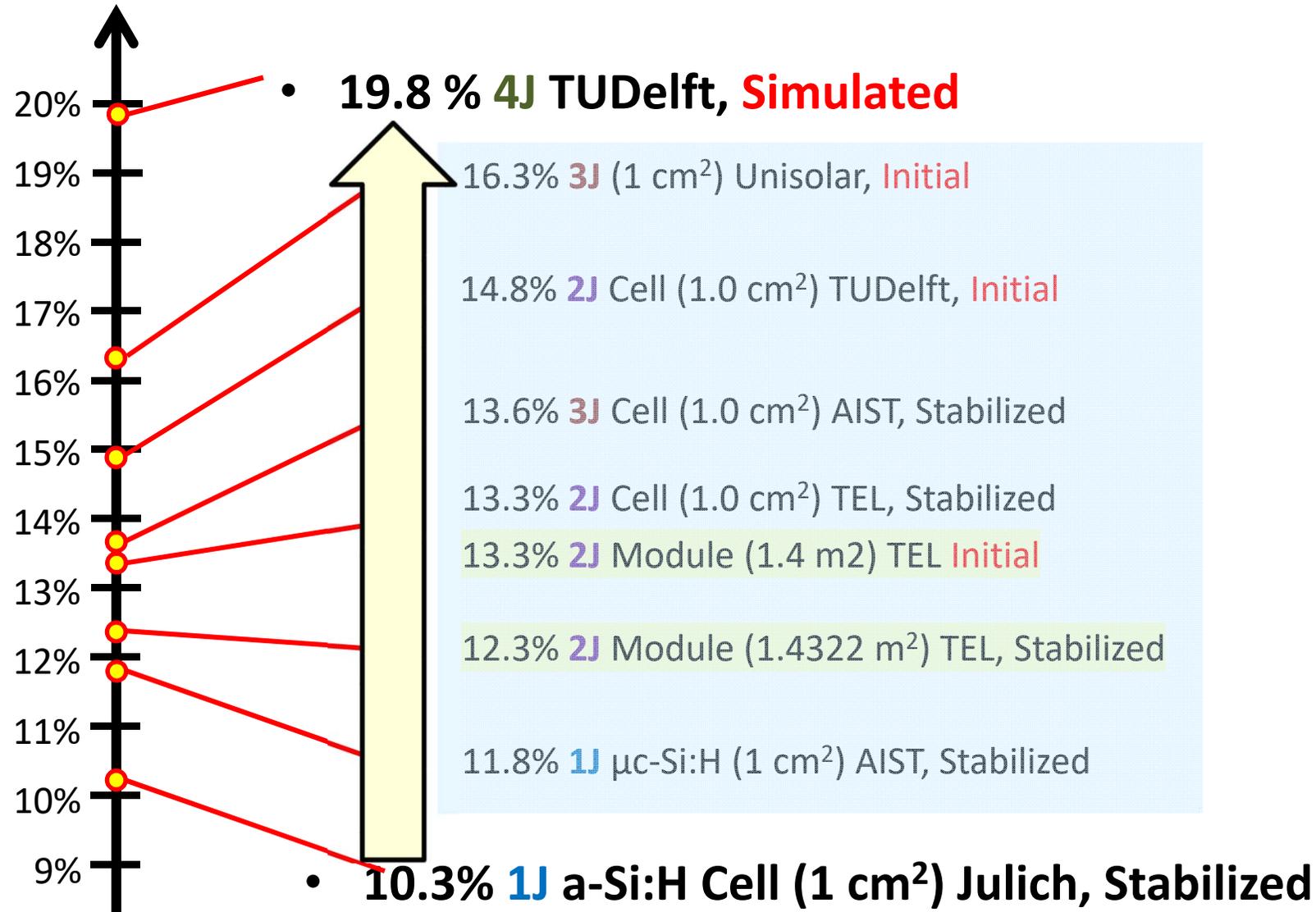


Baojie Yan, Guozhen Yue, Laura Sivec, Jeffrey Yang, Subhendu Guha, and Chun-Sheng Jiang Appl. Phys. Lett. 99, 113512 (2011)

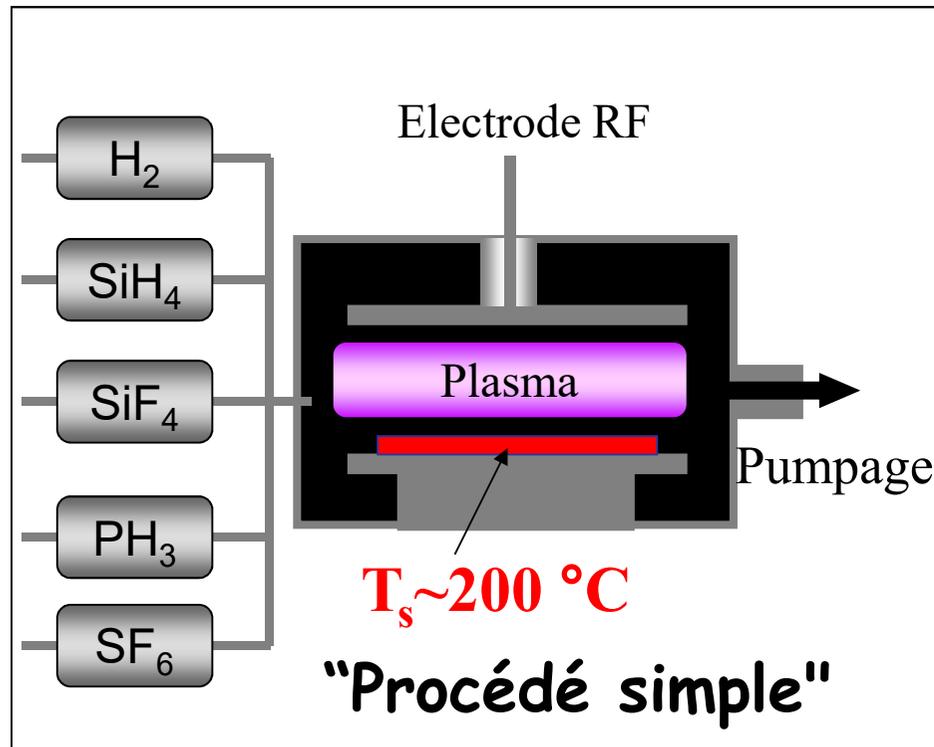
a-Si:H/*a*-SiGe:H/ μ c-Si:H



Evolution du rendement de la filière a-Si:H



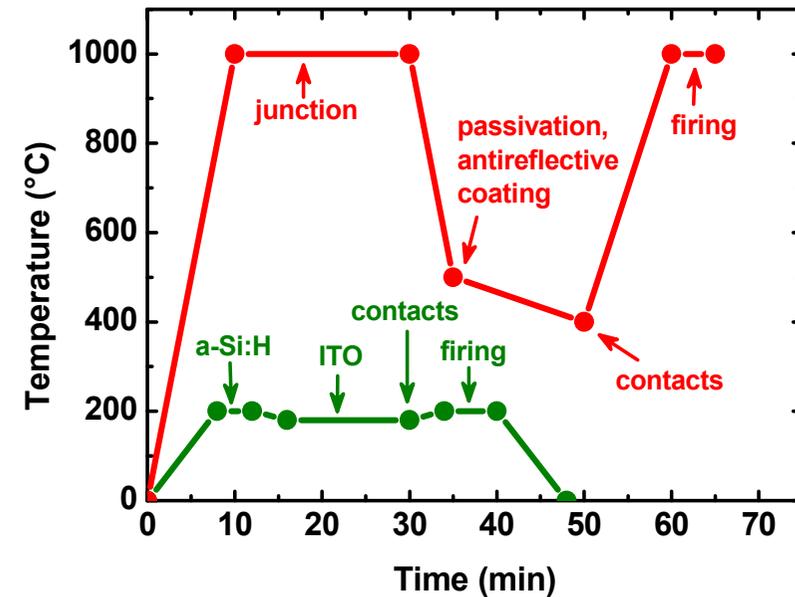
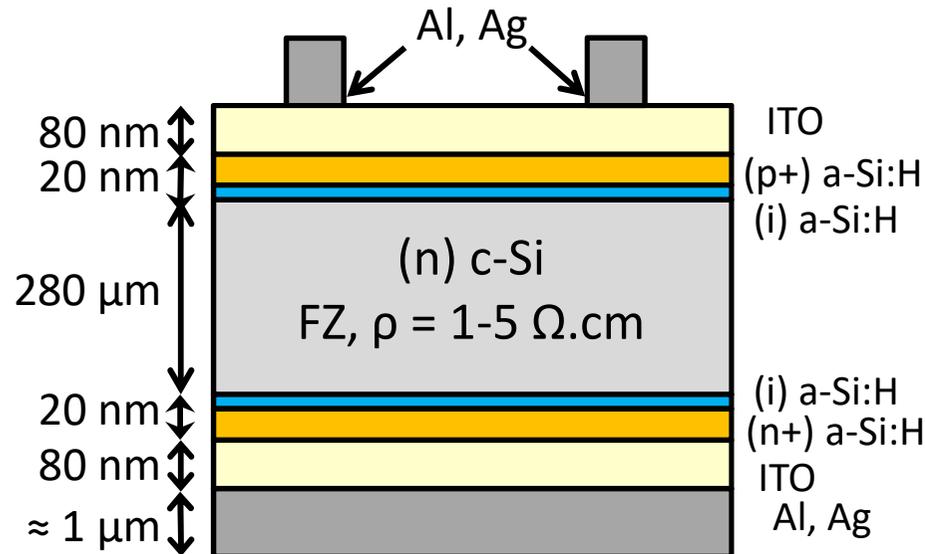
30% est hors d'atteinte avec la filière a-Si:H



Cellules à Heterojunction

Changement de substrat
On passe du verre au c-Si
On combine le c-Si avec le
a-Si:H

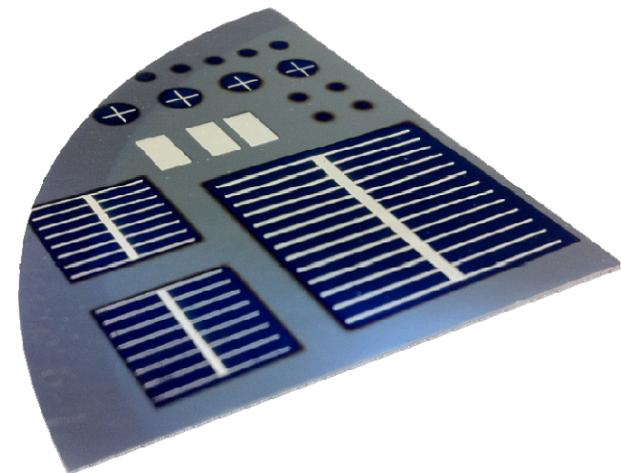
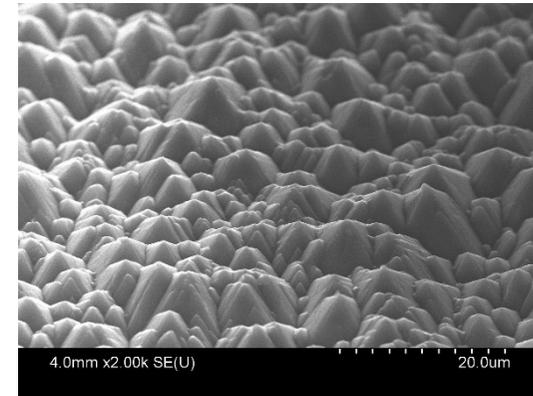
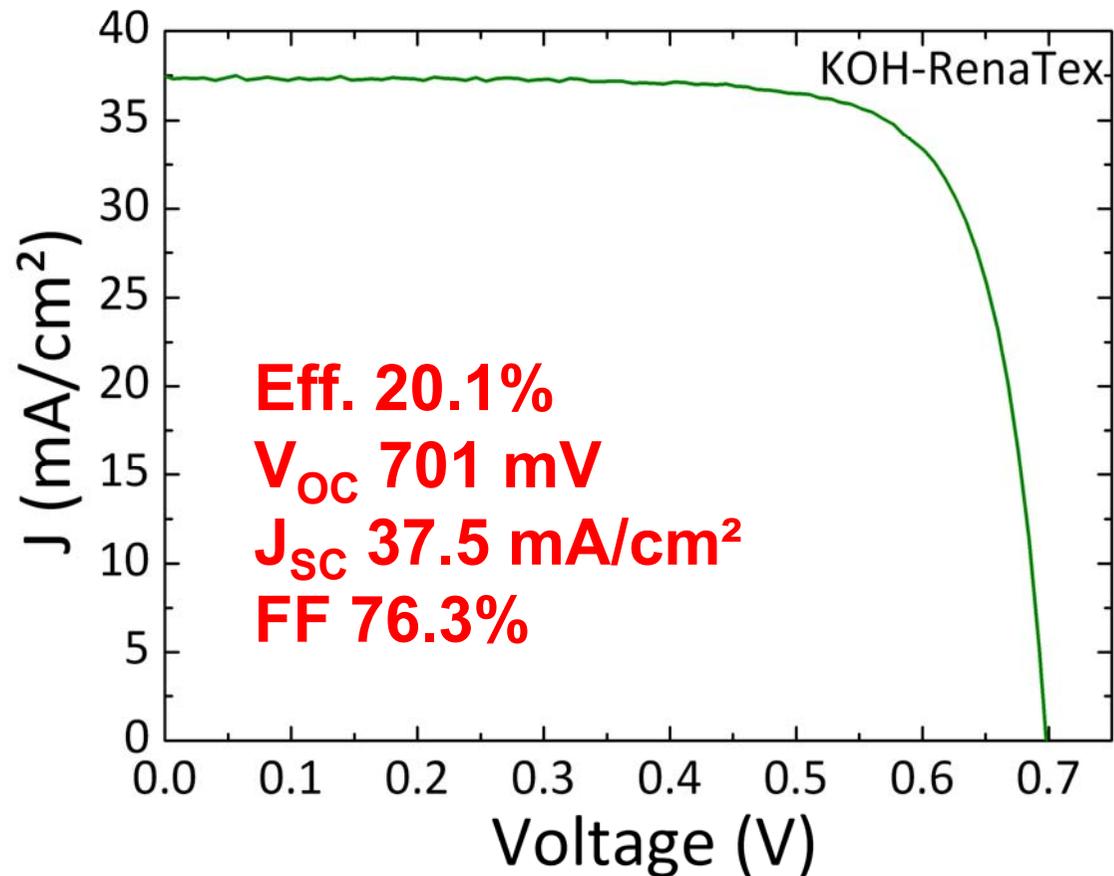
Cellules hétérojonction: Un mariage de raison



- Le a-Si:H intrinsèque passive parfaitement la surface du c-Si
- Procédé à 200 ° C
- Faible budget thermique
- Procédé compatible avec des plaquettes fines



Exemple de cellule à HJ faite au LPICM



Thèse Igor Sobkowicz, Décembre 2014

Rendement record pour une hétérojonction c-Si/a-Si:H

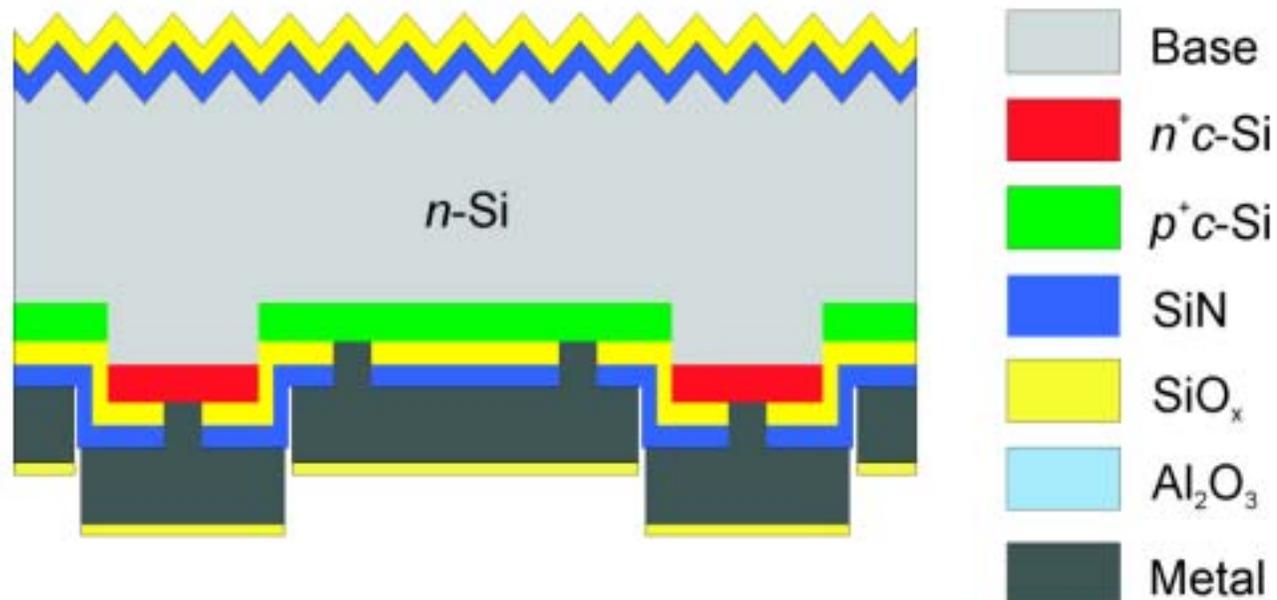
nature
energy

ARTICLES

PUBLISHED: 20 MARCH 2017 | VOLUME: 2 | ARTICLE NUMBER: 17032

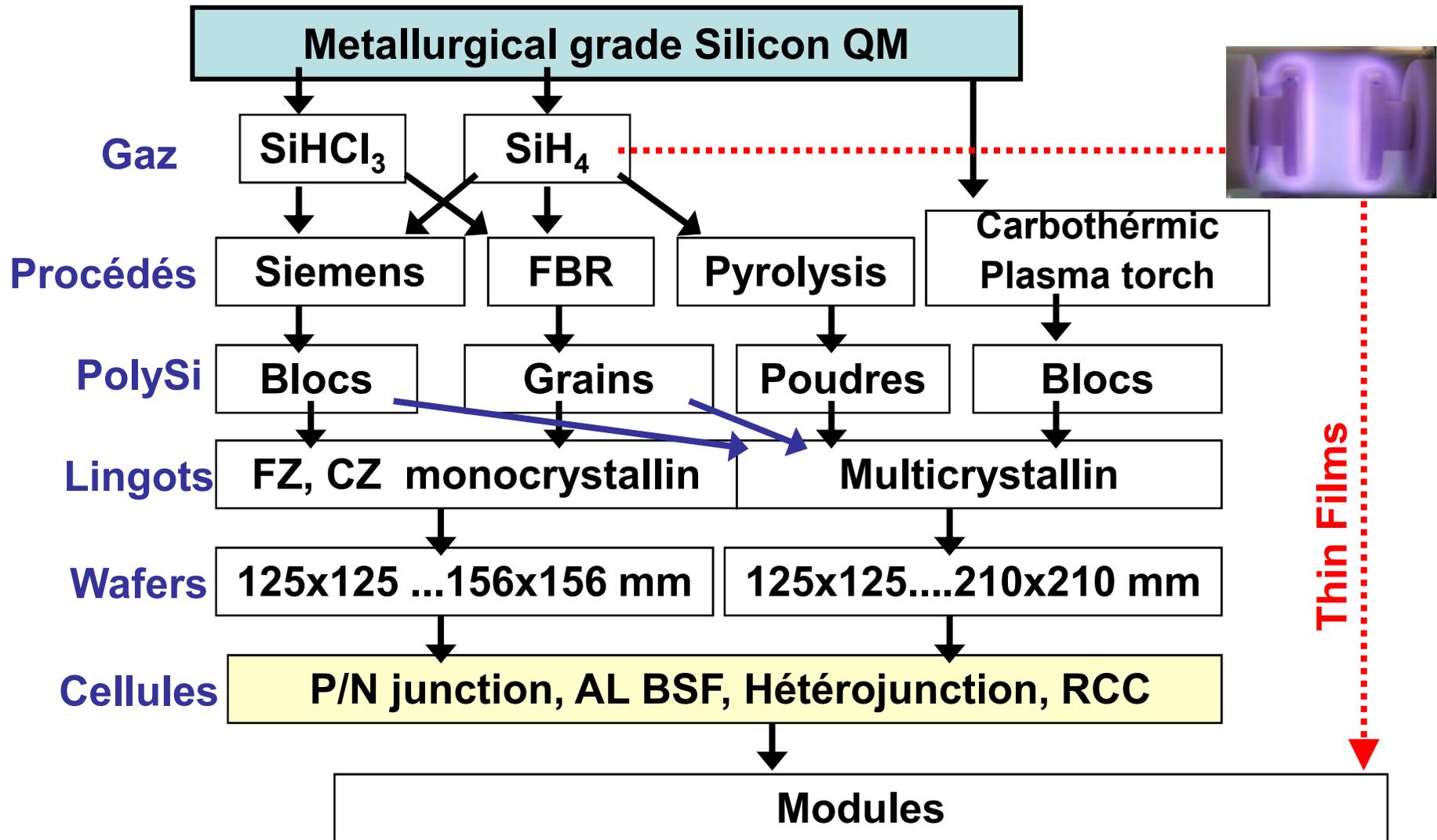
Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%

Kunta Yoshikawa*, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu and Kenji Yamamoto



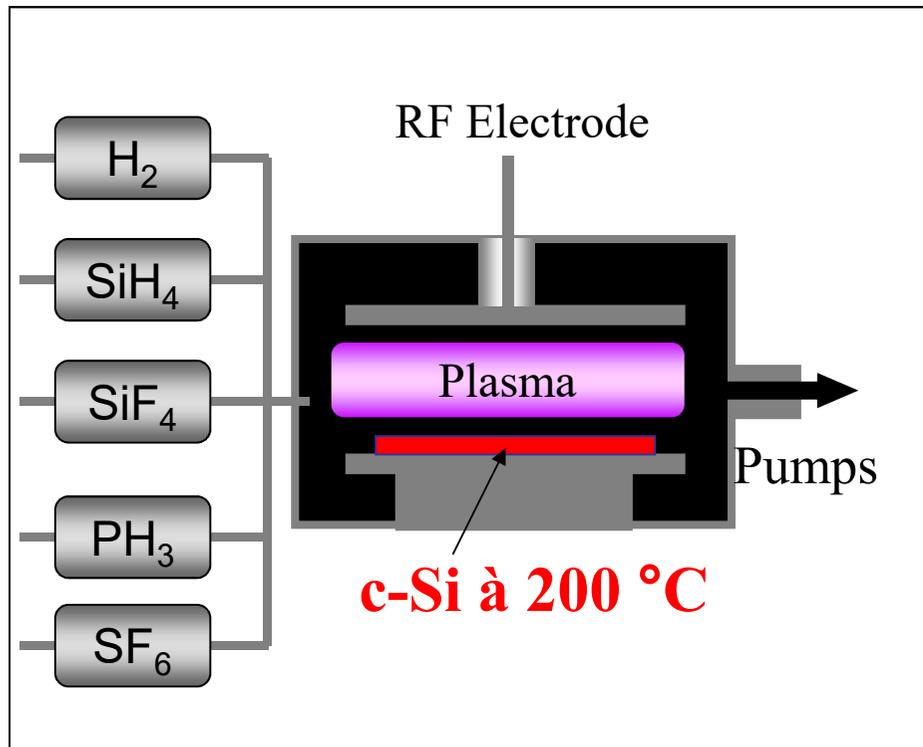
**Mais on
a besoin
de c-Si**

La beauté des procédés couches minces



Ce serait génial si on pouvait déposer du c-Si

Produire du silicium cristallin au prix du a-Si:H



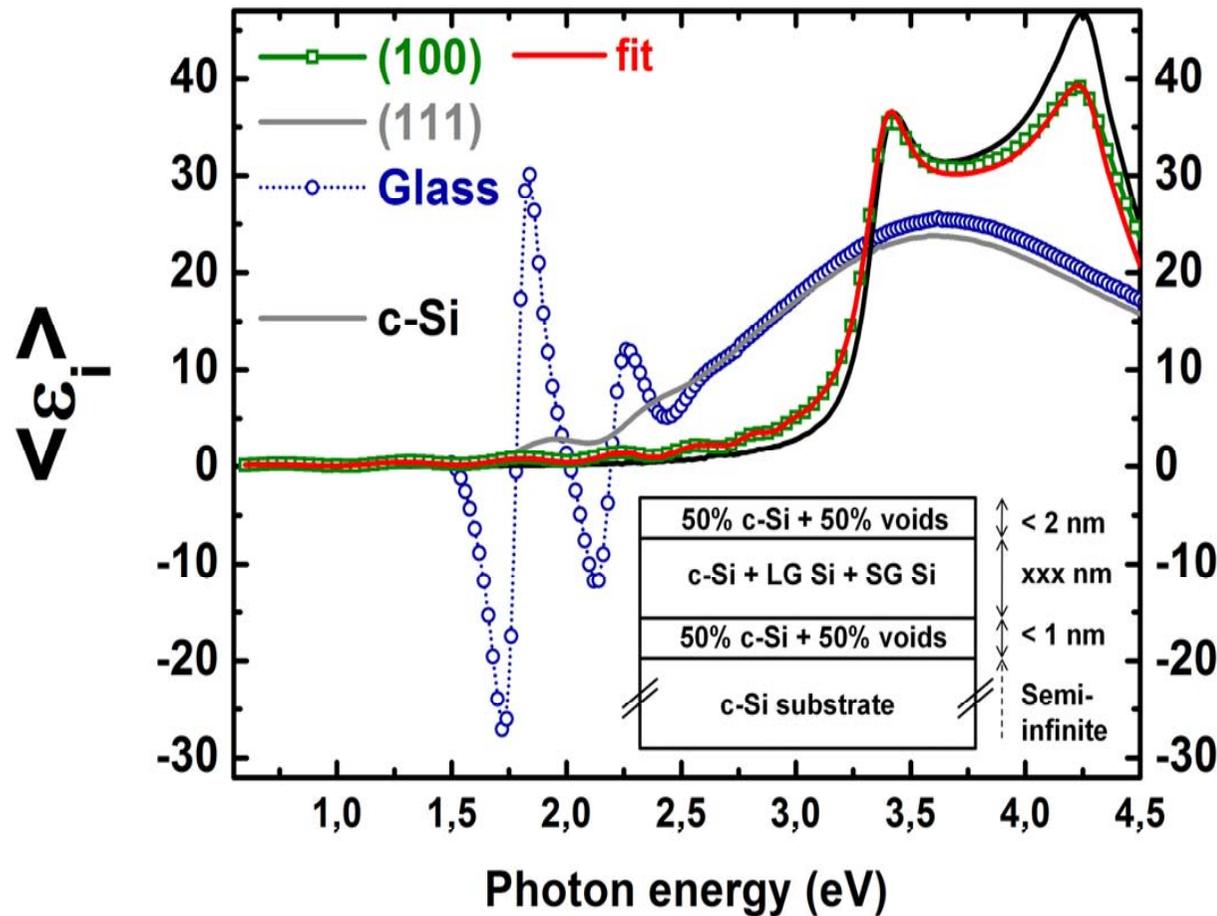
Epitaxie par plasma?
Substrat c-Si

Est-ce possible ?

En fait on observe une
épitaxie locale/ partielle
lors de la fabrication
des cellules a-Si:H/cSi de HIT
Perte de passivation !

De l'importance du substrat

Partie imaginaire de la fonction diélectrique de matériaux co-déposés sur 3 substrats différents

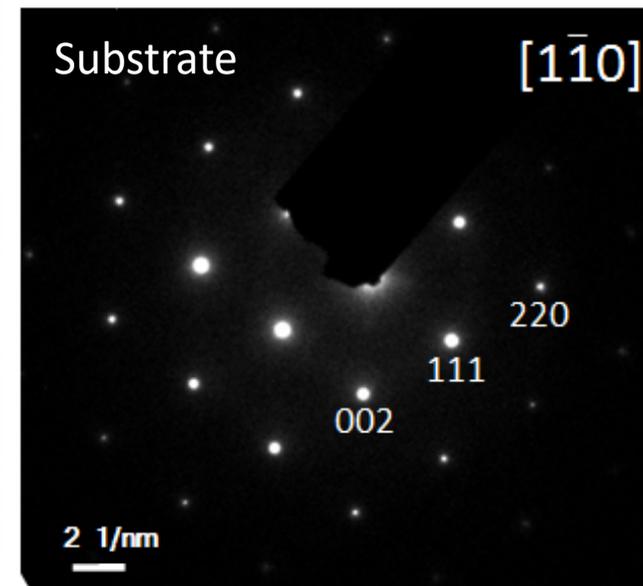
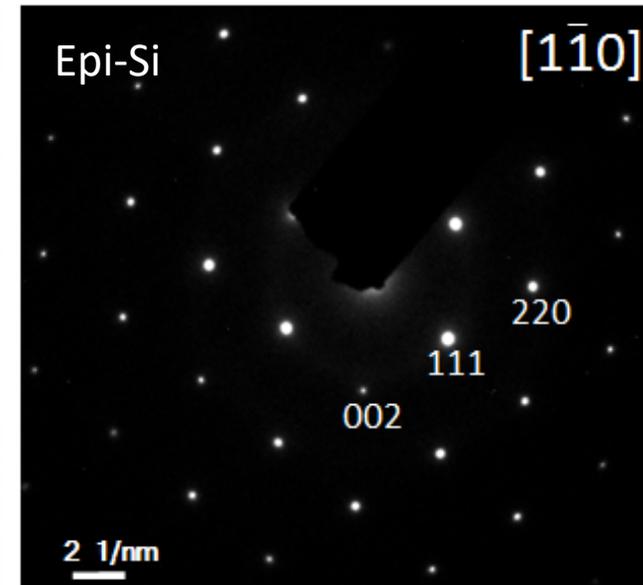
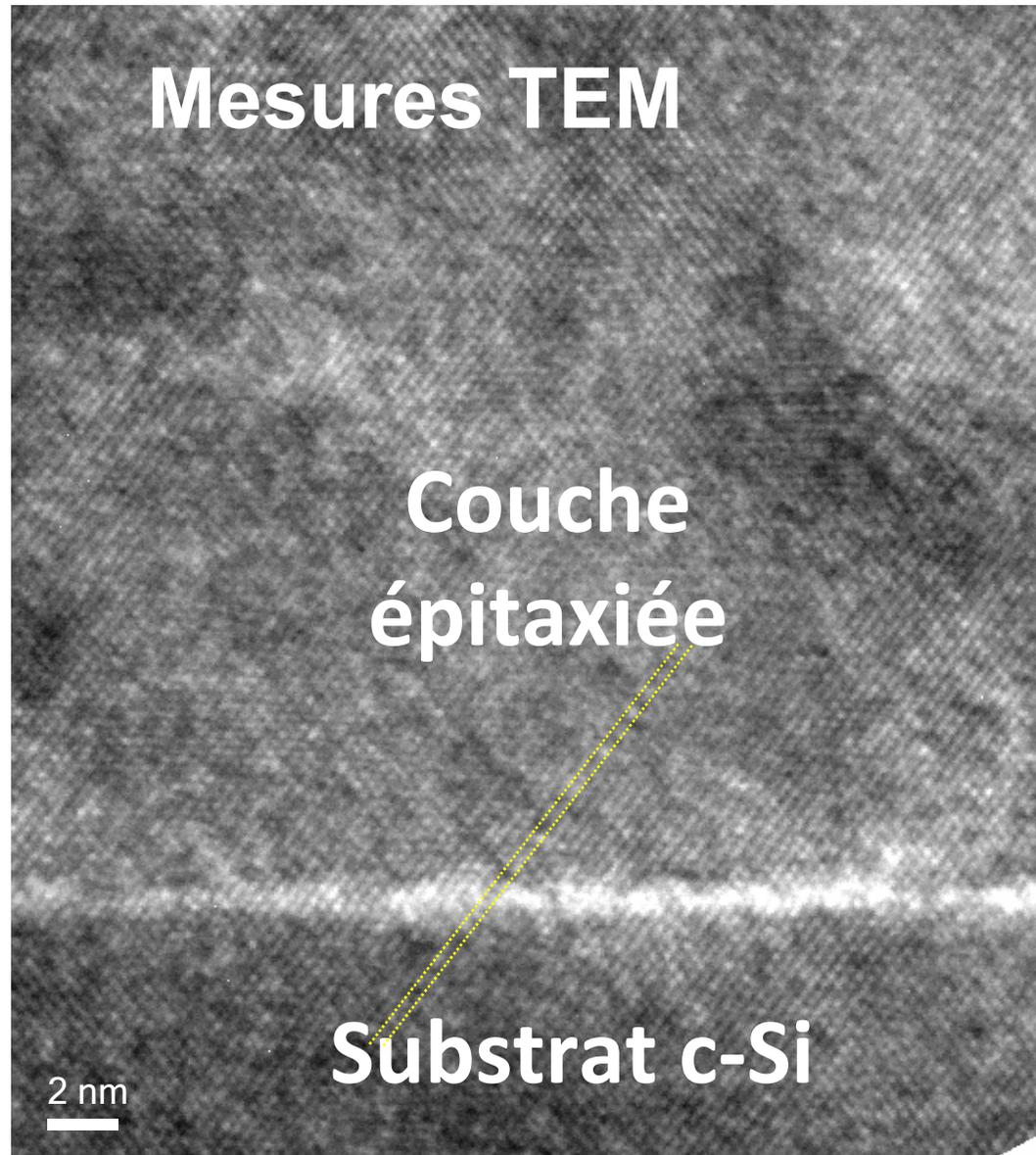


La nature du substrat détermine le type de croissance

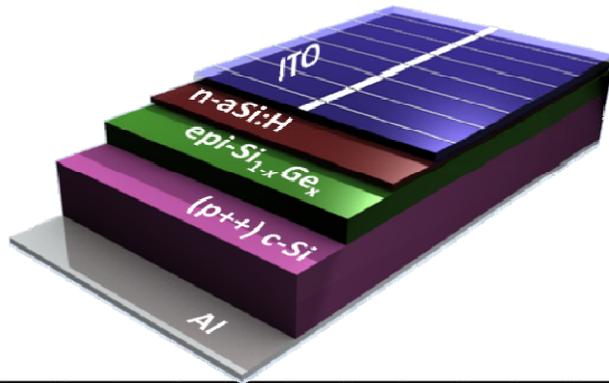
**Mais...
est-ce vraiment
de l'épitaxie ?**

P. Roca i Cabarrocas, R. Cariou and M. Labrune. J. Non Cryst. Solids (2012) doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.113

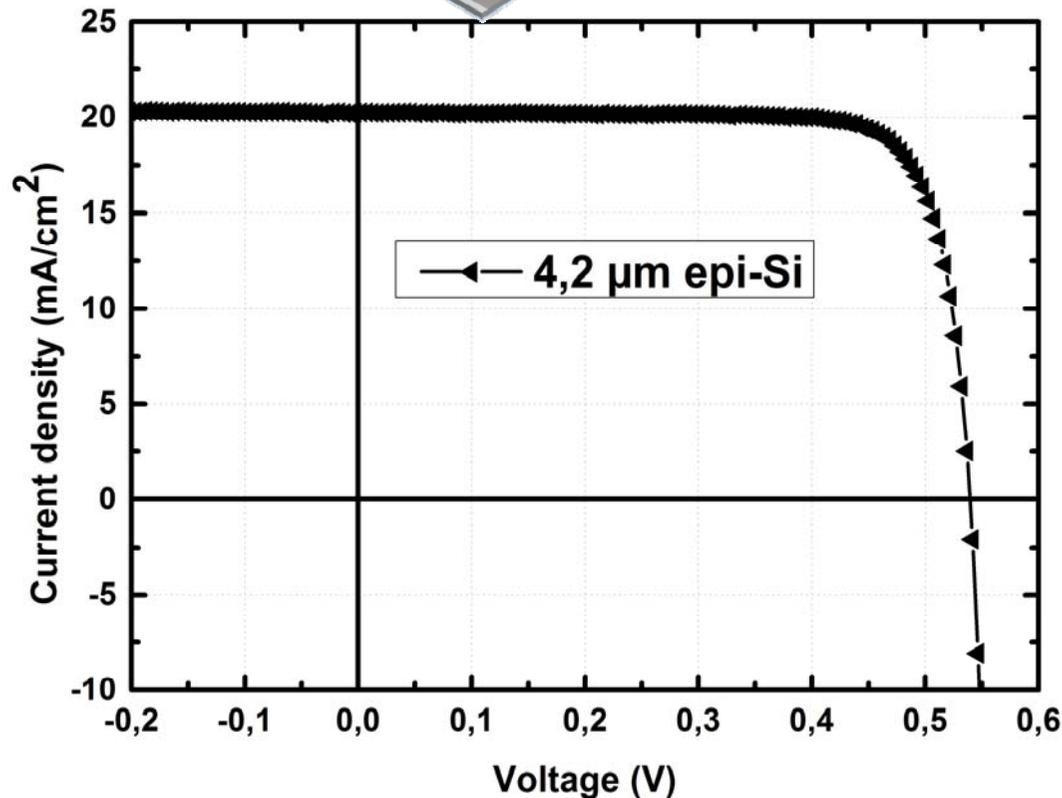
Des nanocristaux aux couches epitaxiales



Cellules à hétérojonction avec c-Si mince

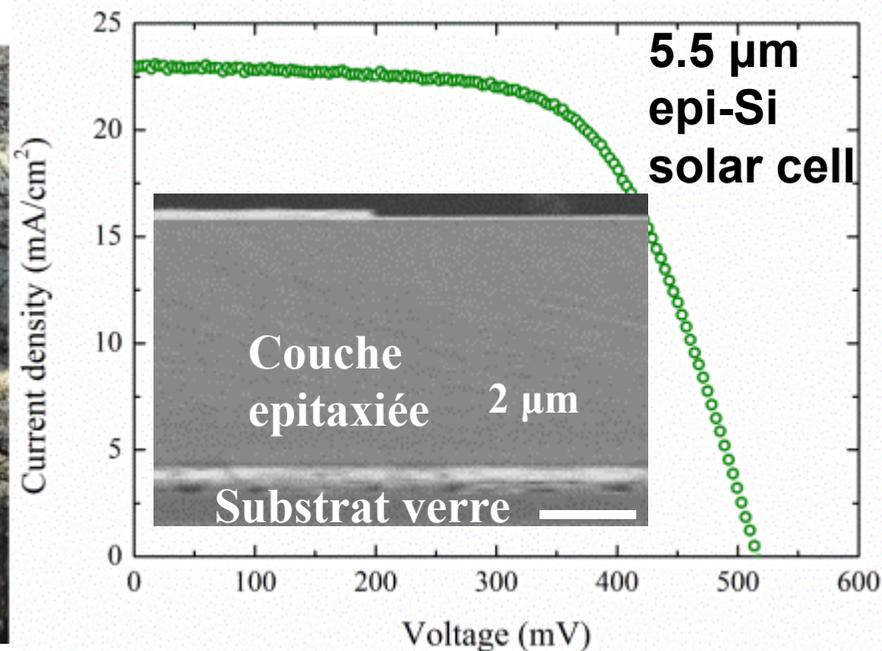
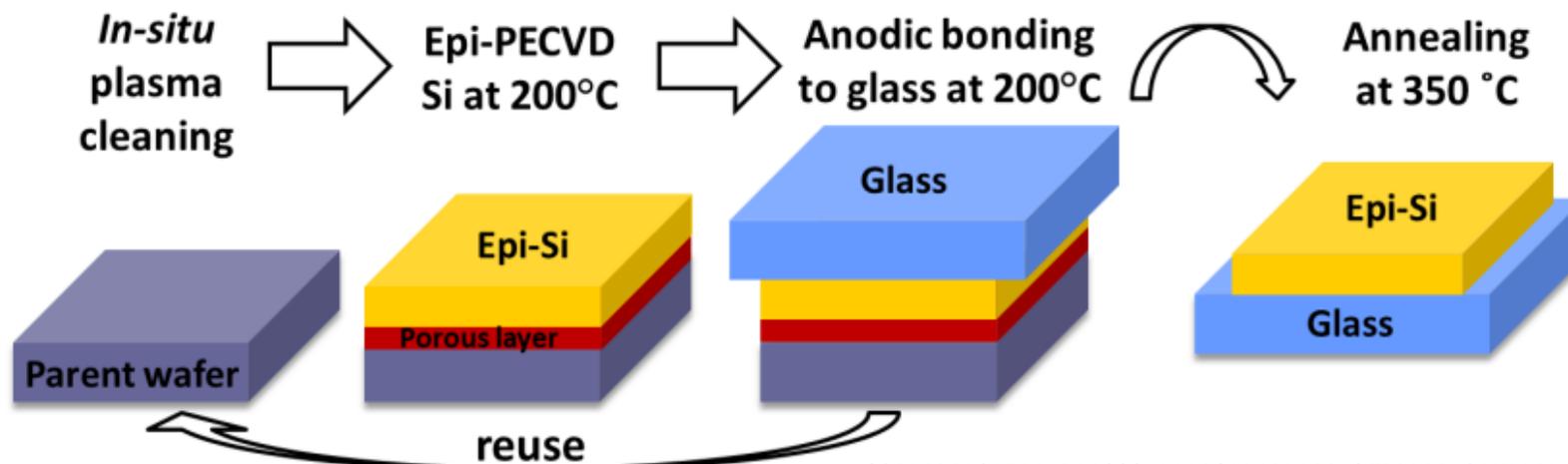


	V_{OC} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff. [%]
Epi-Si 4.2μm	539	20.2	80.5	8.8



- **FF > 80%**
propriétés électriques excellentes
- **Record de rendement pour une cellule c-Si de moins de 5 μm**

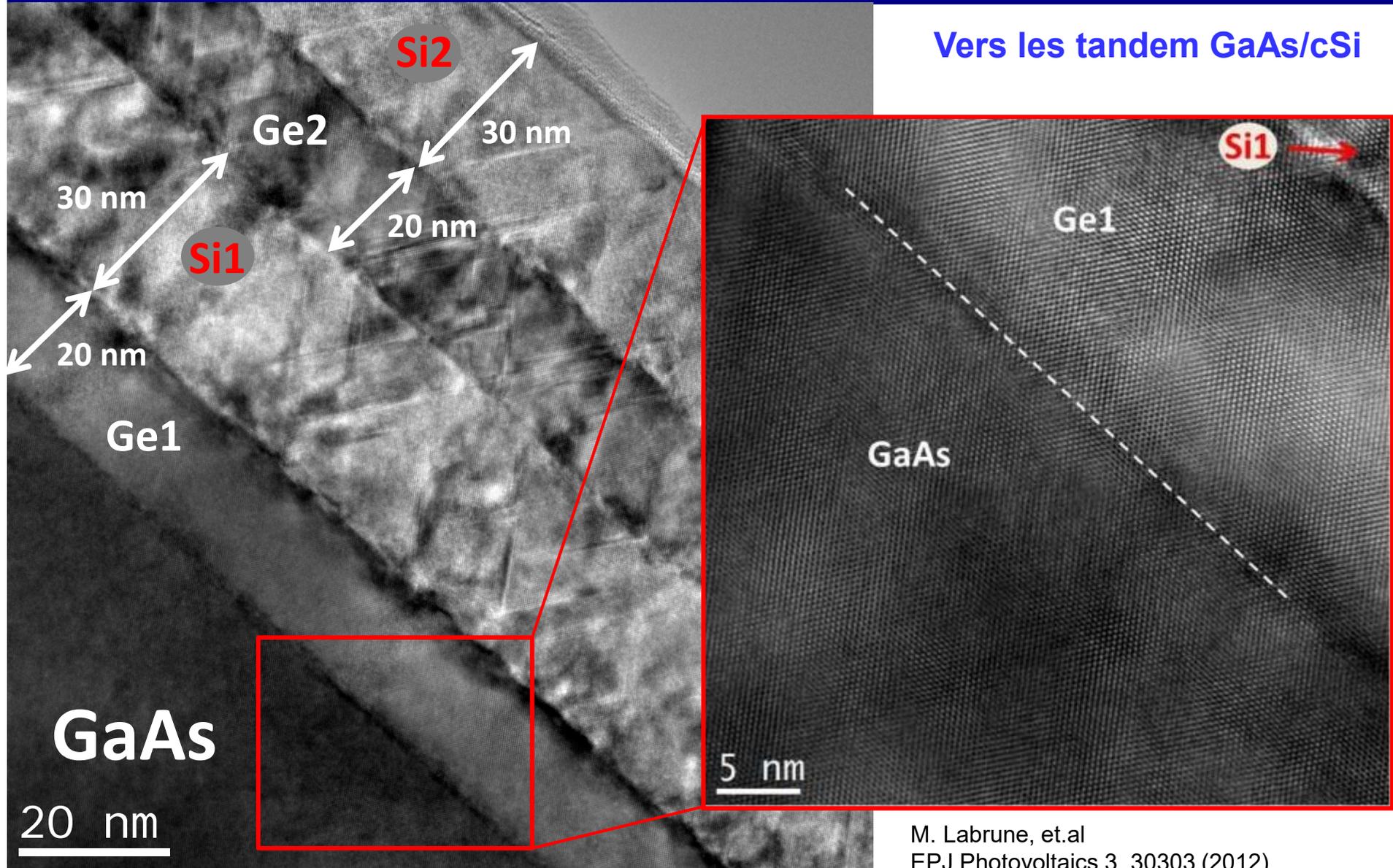
Cellules à hétérojonction transférées sur verre



Romain Cariou et.al. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 24 (2016) 1075.

Il n'y a pas que du Silicium dans la vie !

Vers les tandem GaAs/cSi

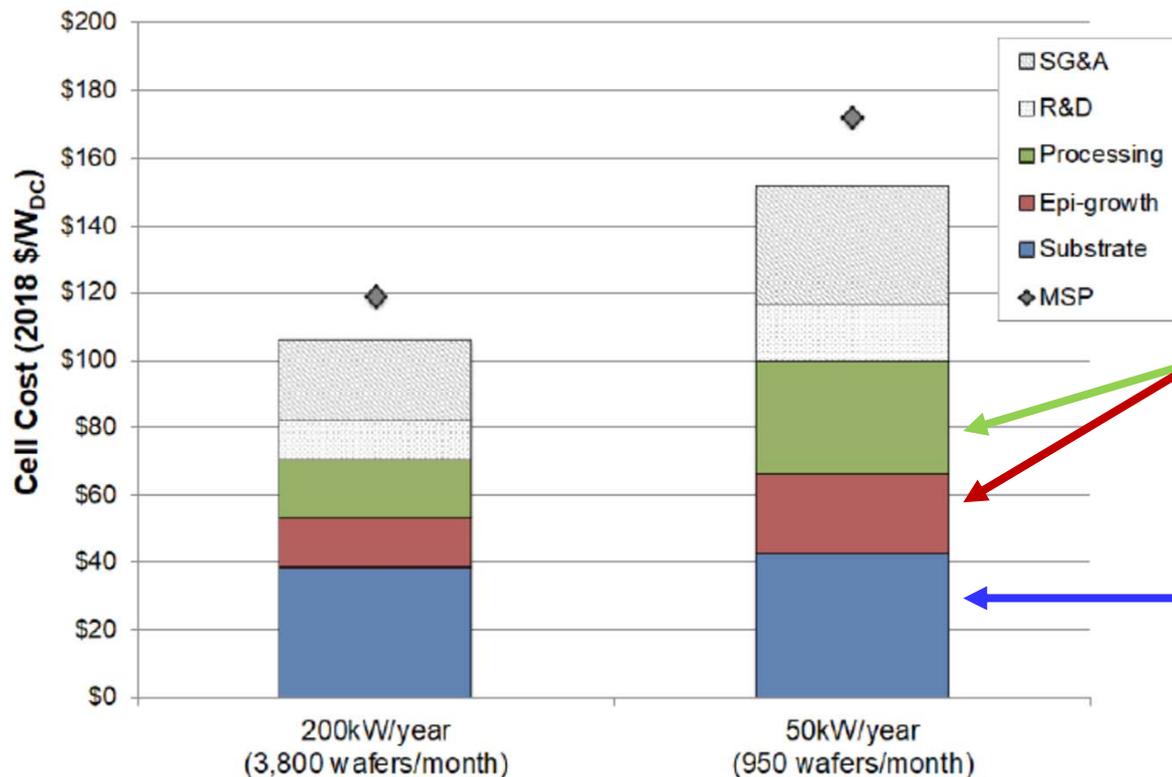


M. Labrune, et.al
EPJ Photovoltaics 3, 30303 (2012).

Vers les matériaux III-V

Les cellules à base de matériaux III-V (GaAs, GaInAs,...) détiennent le record de rendement ~ 47%

Mais leur coût est ~ 100 x c-Si



Défis:

Réduire le coût du procédé

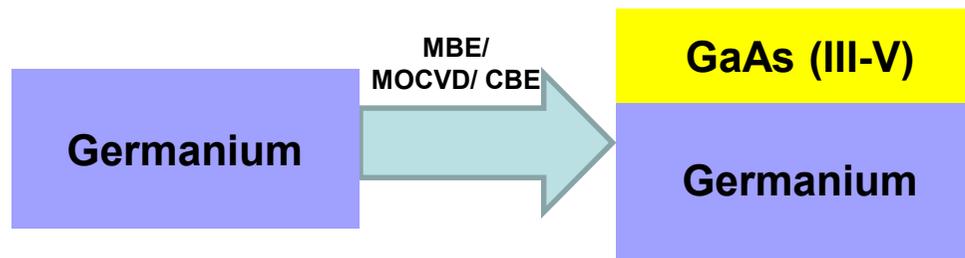
Réduire le coût du substrat

Kelsey A. W. Horowitz, Timothy Remo, Brittany Smith, and Aaron Ptak
NREL. A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells

1. Du substrat cher au substrat virtuel

Qu'est-ce qu'un substrat virtuel ?

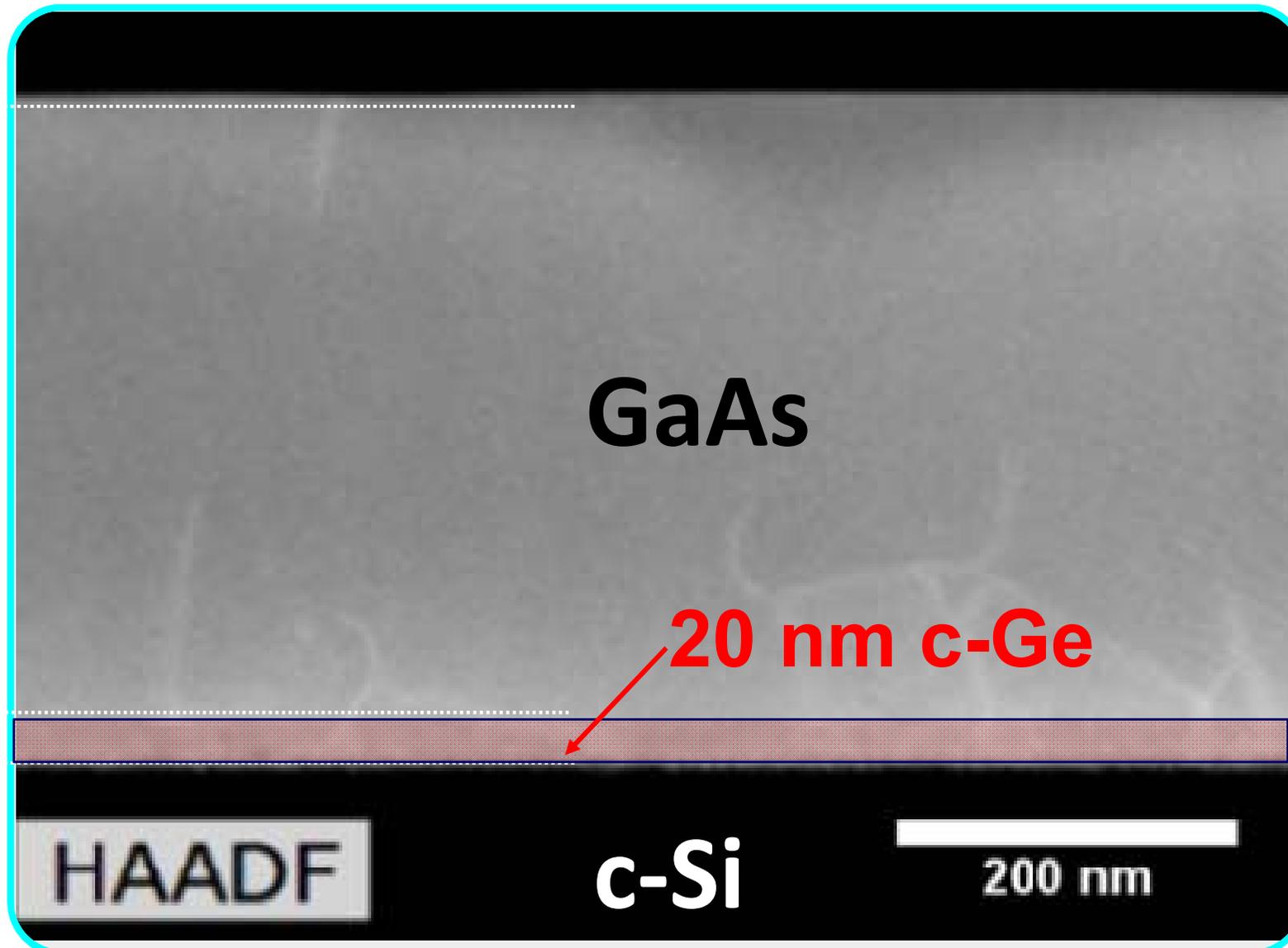
Le GaAs "aime bien" le germanium comme substrat



Substrat virtuel: on remplace le wafer de Ge cher par une fine couche (20 nm) de Ge épitaxié

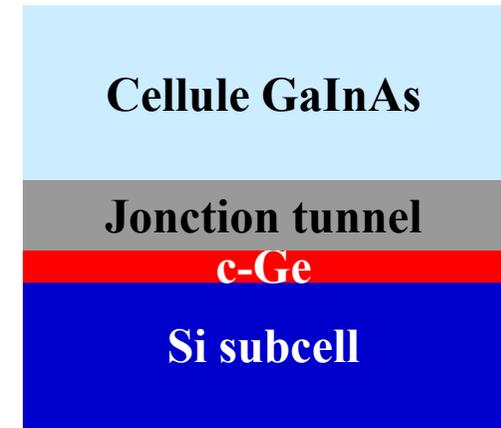
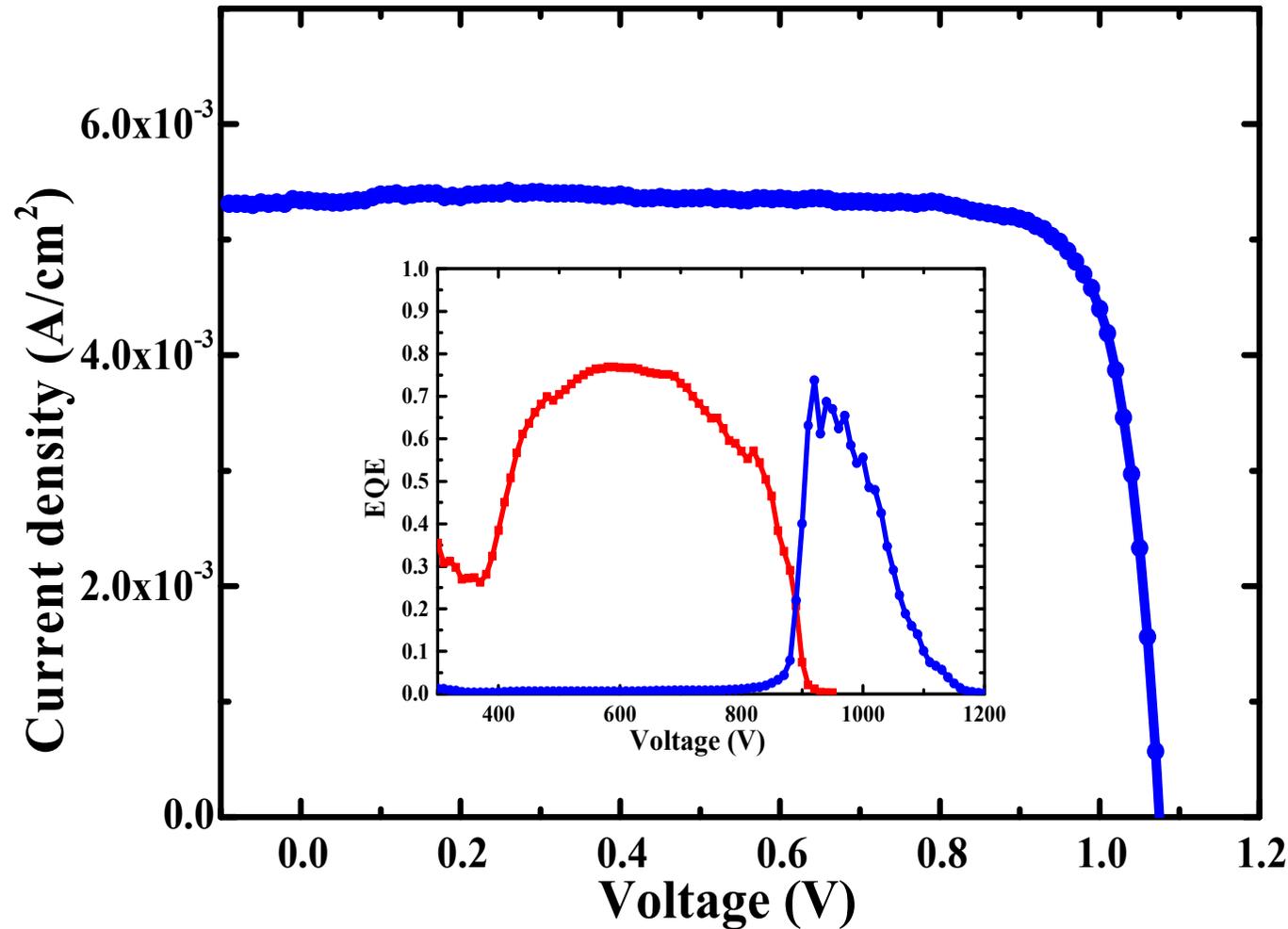


Substrat virtuel avec GaAs (MOCVD)



Mieux qu'un substrat virtuel: cellule tandem

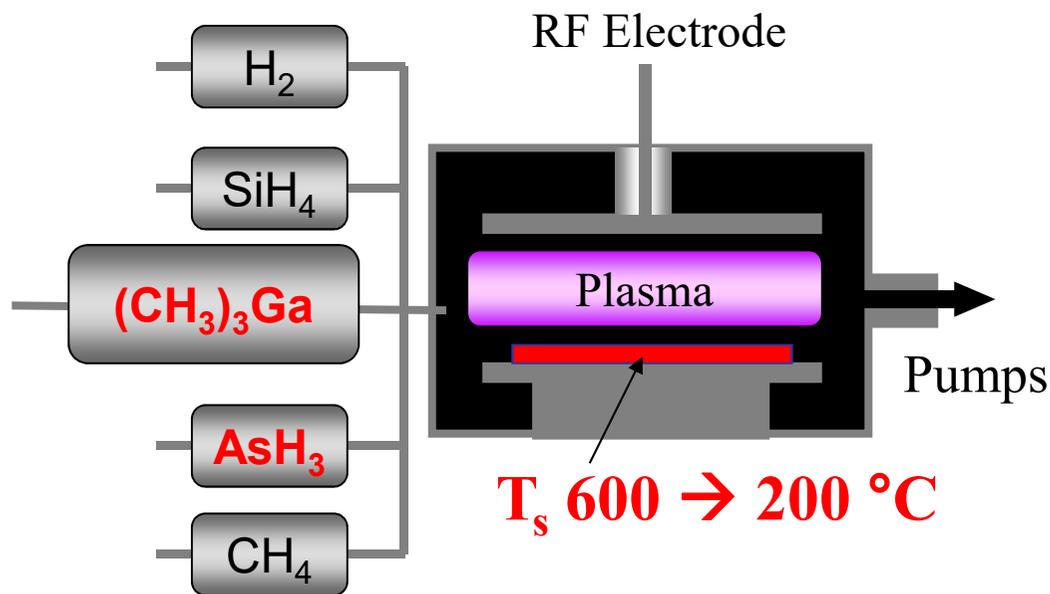
Premiers dispositifs "preuve du concept"



Monalisa Ghosh, et.al. Solar Energy Materials and Solar Cells **236** (2022) 111535

2. Comment réduire le coût du procédé ?

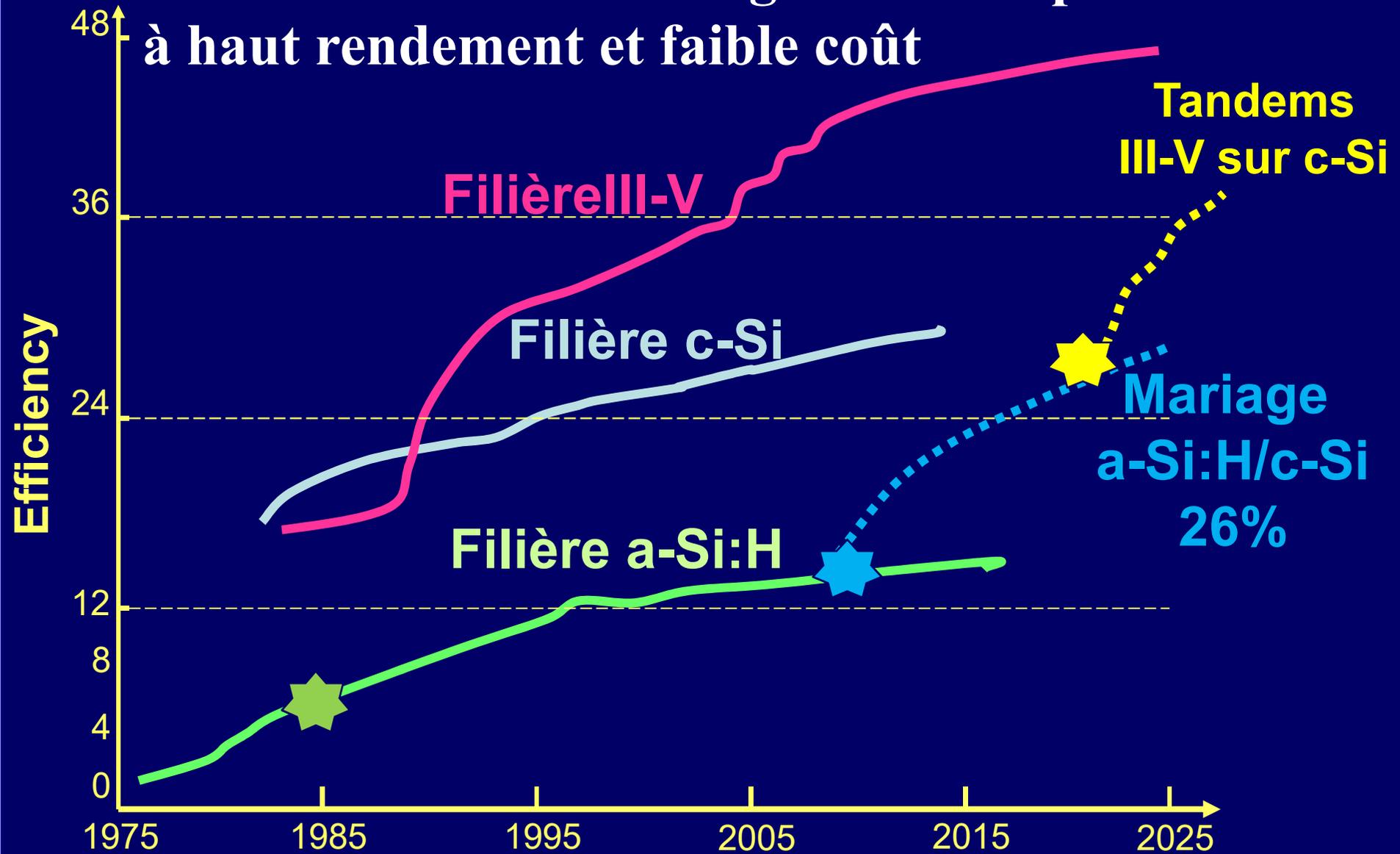
Programme III @IPVF: produire du GaAs à bas coût
Croissance par PECVD



Réacteur PECVD III-V opérationnel

Il y a de la lumière...

Ma vision de la technologie PECVD pour du PV à haut rendement et faible coût



Remerciements

- ❑ Mes parents
- ❑ Le maître du village
- ❑ Toni Lloret → Paris

- ❑ L'Equipe de Synthèse de Couches Minces pour l'Energétique
(Jacques, Toni, Gilles, Bernard, Jérôme, Jean) et Ionel Solomon

- ❑ ADEME

- ❑ Sigurd Wagner

- ❑ CNRS & I'X

- ❑ Le LPICM & FedPV

- ❑ Projets Européens

- ❑ Les 50 doctorants

- ❑ L'IPVF

- ❑ Alice





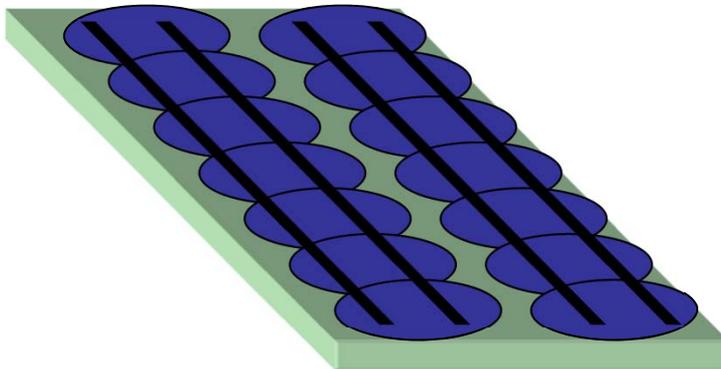
**Merci de votre
attention !**

Couche de 1 μm de c-Si sur verre

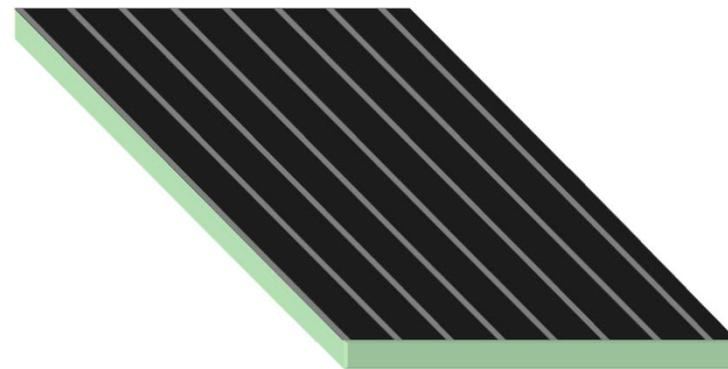
From cells to modules

- Easy to make thin film solar modules
 - A solar cell gives about 0.5 volt
 - Many cells connected together make a solar module
 - Thin film solar cells are interconnected during the fabrication of the thin layers - no handling of individual cells as in the conventional techniques
 - Encapsulation needed to protect the solar cells

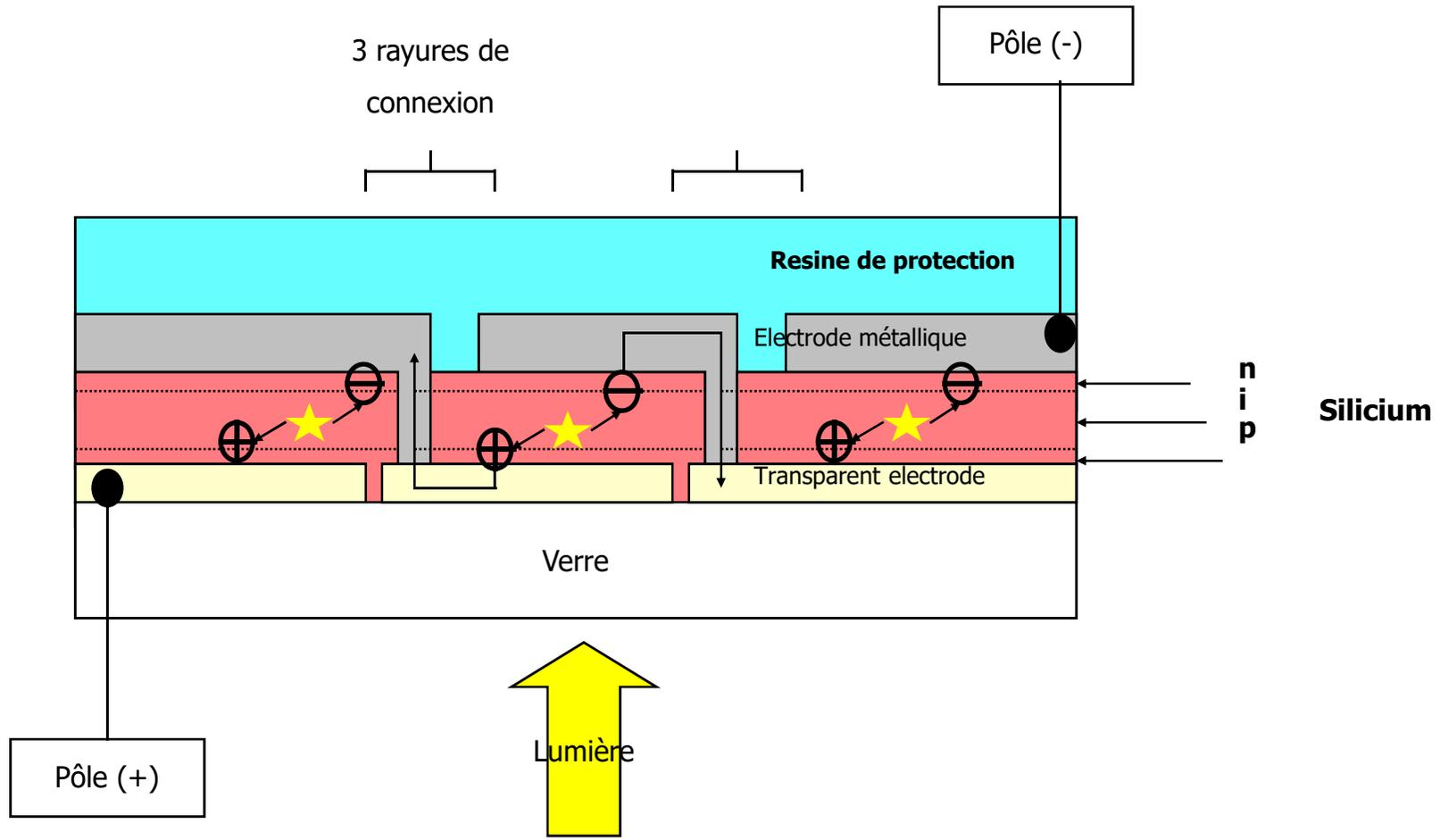
Crystalline Si module



Thin film module

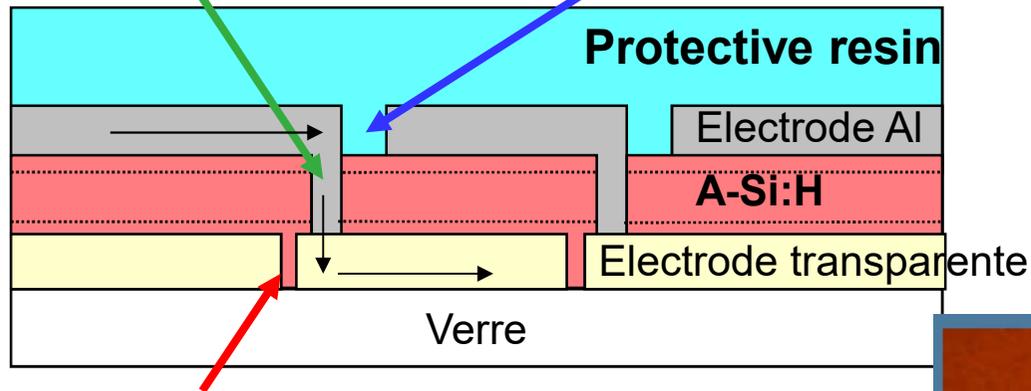


From cells to Modules

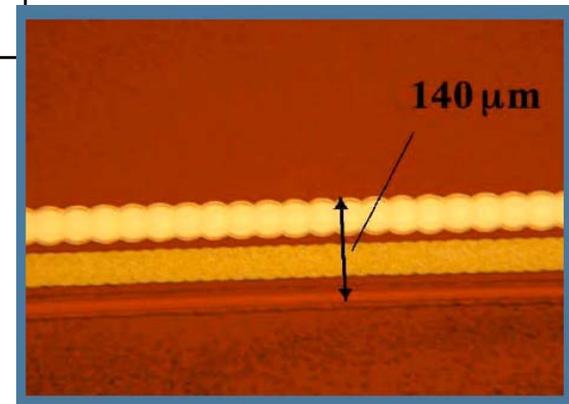


Laser scribing of a-Si:H.
doubled YAG laser 532 nm

Metal Lift-off



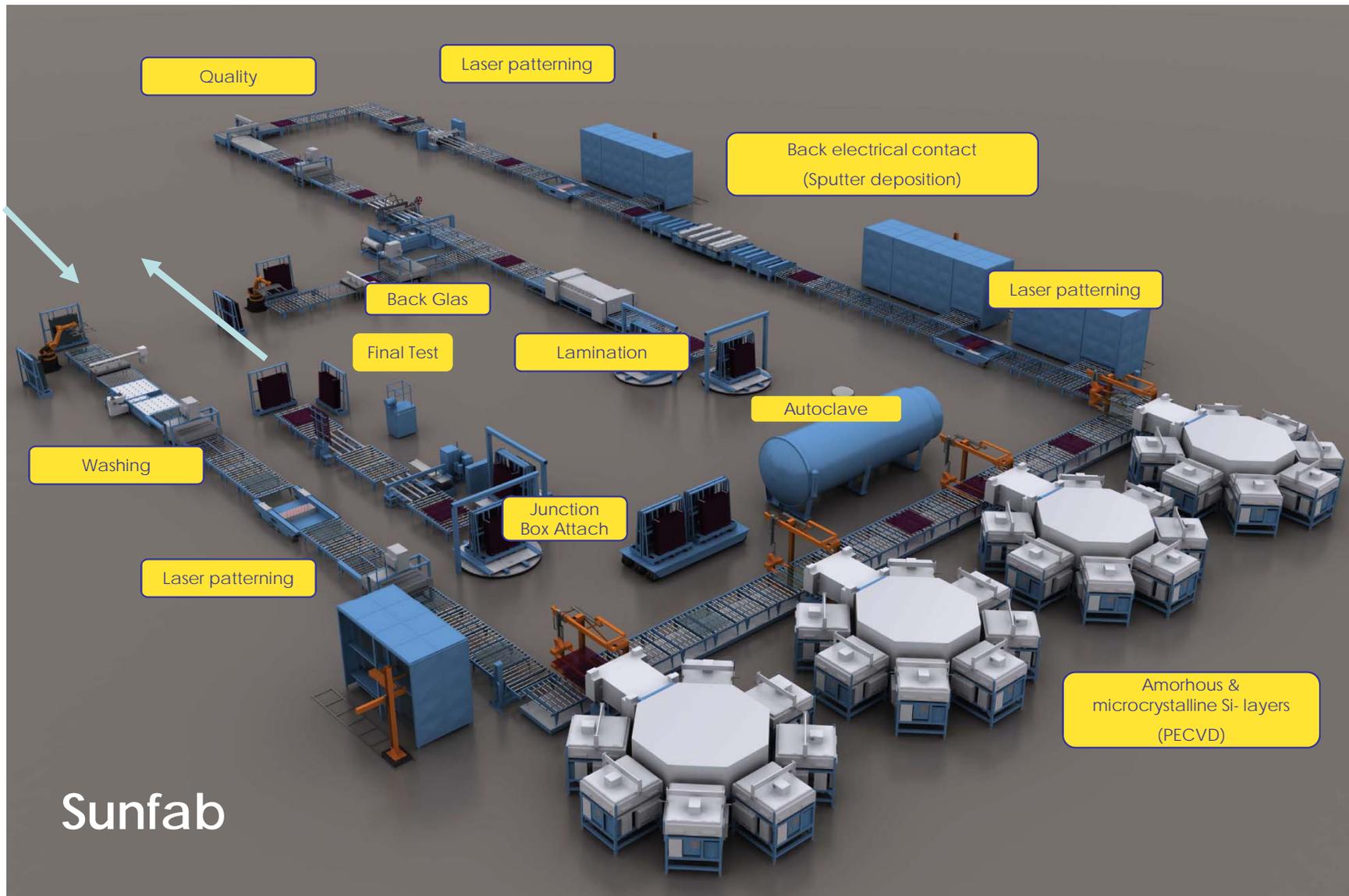
TCO laser scribing
YAG at 1.06 μm



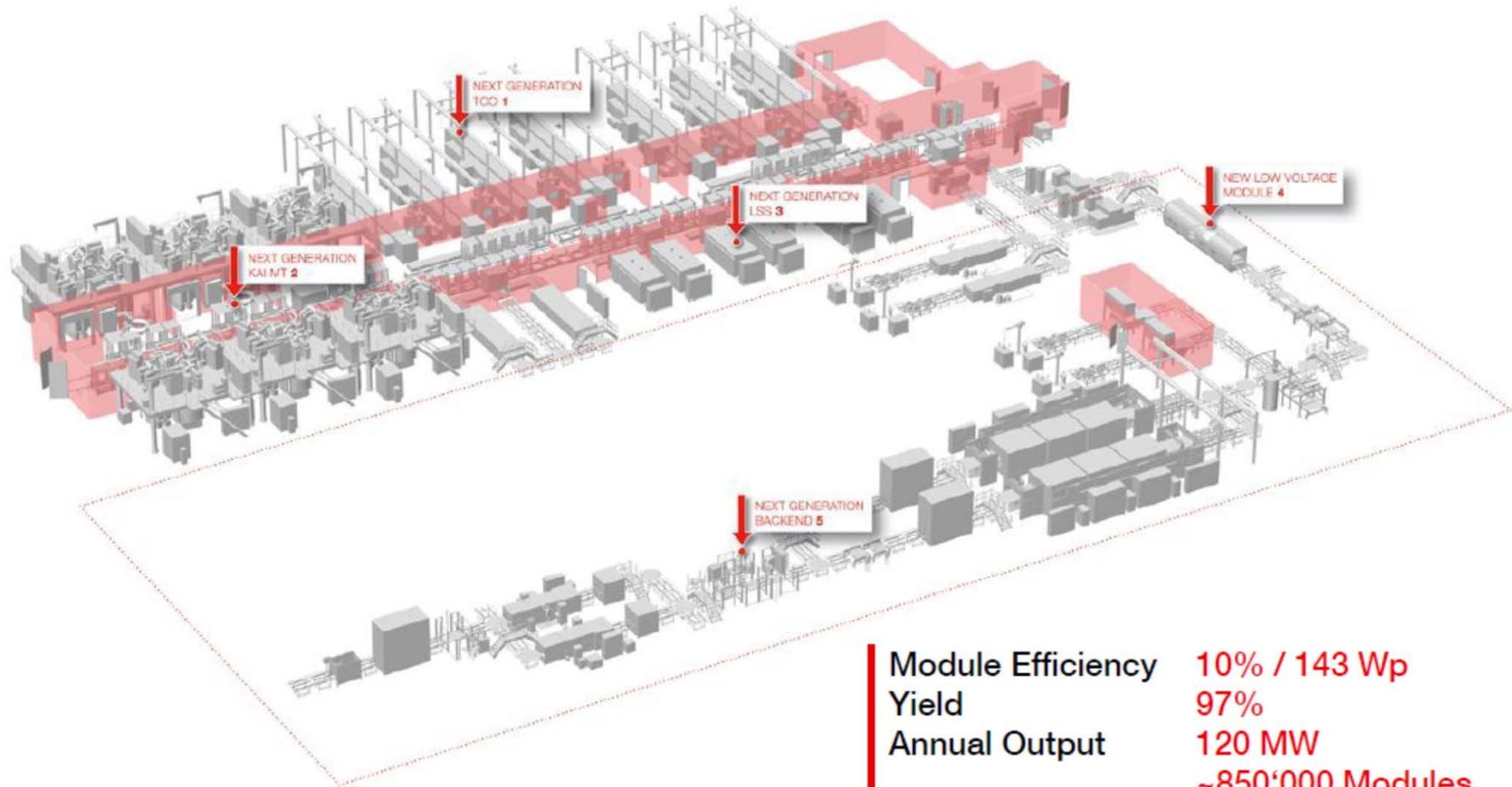
Réacteurs Industriels : batch et R2R



Large Area Electronics



Mature technology: uniform deposition on glass plates up to 6 m²
Flat panel displays (AMLCDs) Amorphous & Microcrystalline silicon solar cells



Announced production cost 0.5 €/W

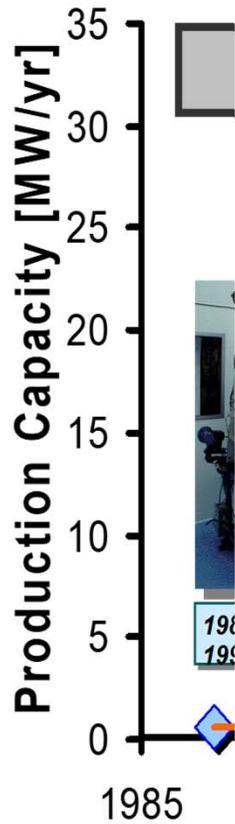
Module Efficiency	10% / 143 Wp
Yield	97%
Annual Output	120 MW ~850'000 Modules
Module Size	1.1 x 1.3 m ²
Production Area	7500m ²
Technology	Micromorph®

Jusung offers a similar production line

Also R2R and flexible

Building Integrated PV (BIPV) Advantages

UNI-SOLAR



Integrates into roofing material



Installs in ONE Step



Triple junction 20x20 cm $\eta = 12\%$

<http://www.uni-solar.com/united-solar-announces-nrel-measurement-of-world-record-12-efficient-thin-film-silicon-cell/>

Cellules Tandem PIN/PIN

