



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Applications des plasmas pour les procédés industriels dans le photovoltaïque:

Utilisation pour les dépôts en surface du Silicium

22 Novembre 2014



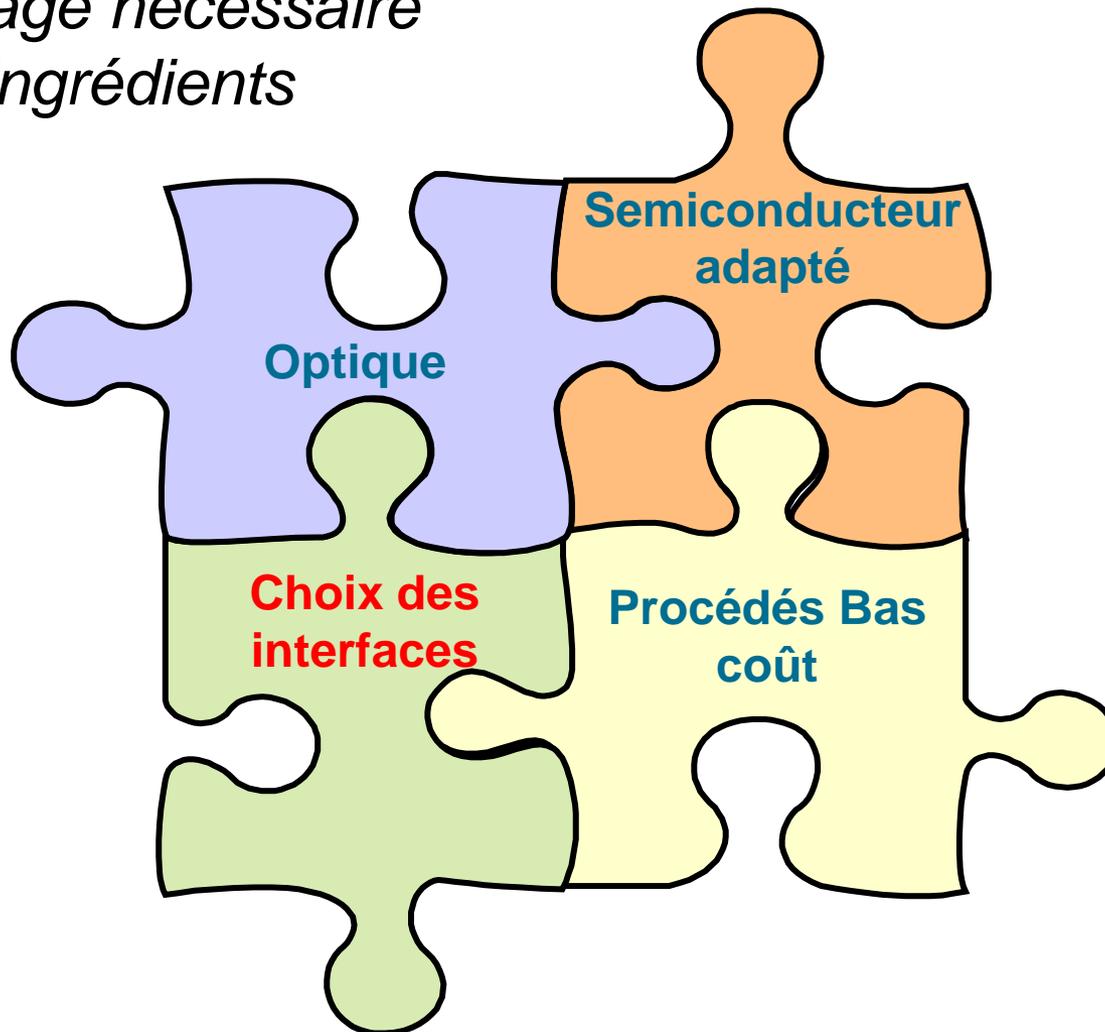
Jean-Pierre Joly
Directeur Général INES
Jean-pierre.joly@cea.fr

www.cea.fr

- Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV
- Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène
- L'apport des dépôts assistés Plasma
- Le nitrure de silicium pour les cellules standard
- Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions
- Conclusions/Perspectives

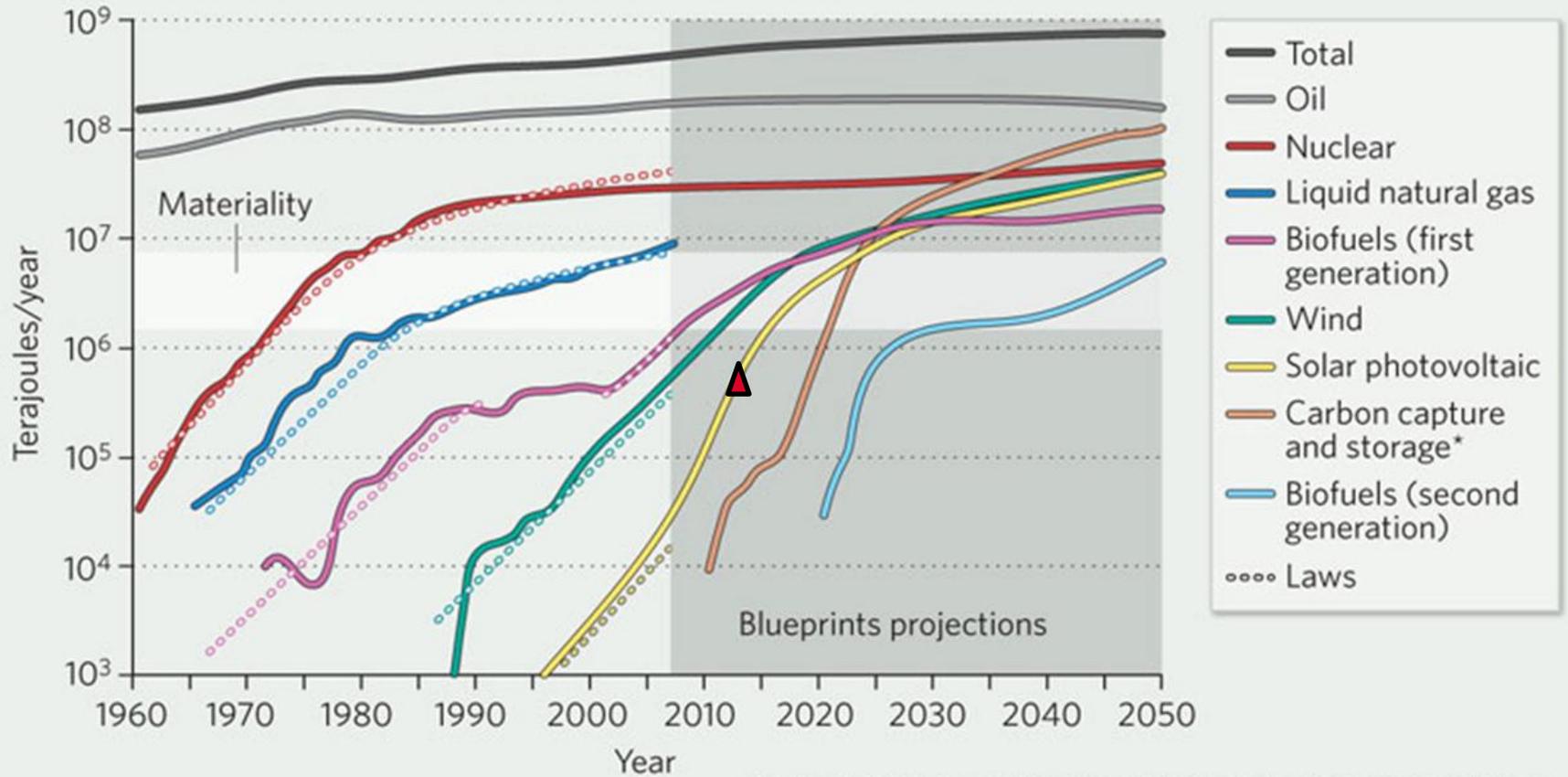
- **Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV**
- Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène
- L'apport des dépôts assistés Plasma
- Le nitrure de silicium pour les cellules standard
- Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions
- Conclusions/Perspectives

*Fort couplage nécessaire
entre ces ingrédients*



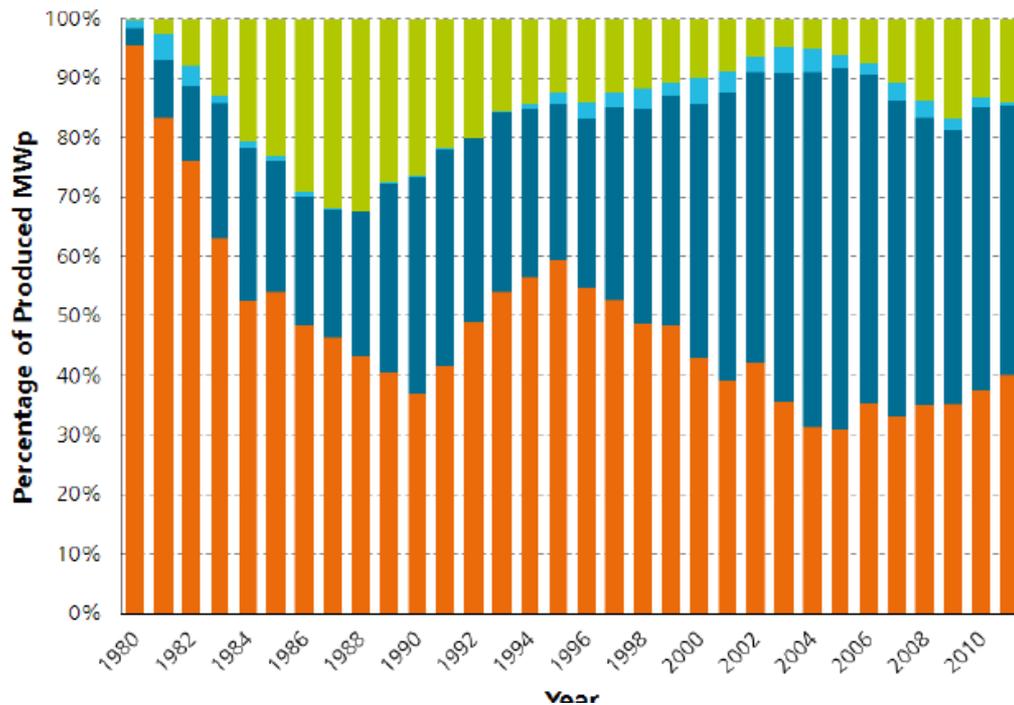
**2014: 130 GWc
5,5 10⁵ TJ**

ENERGY-TECHNOLOGY DEPLOYMENT



*Coal and natural gas used in power generation with carbon capture and storage

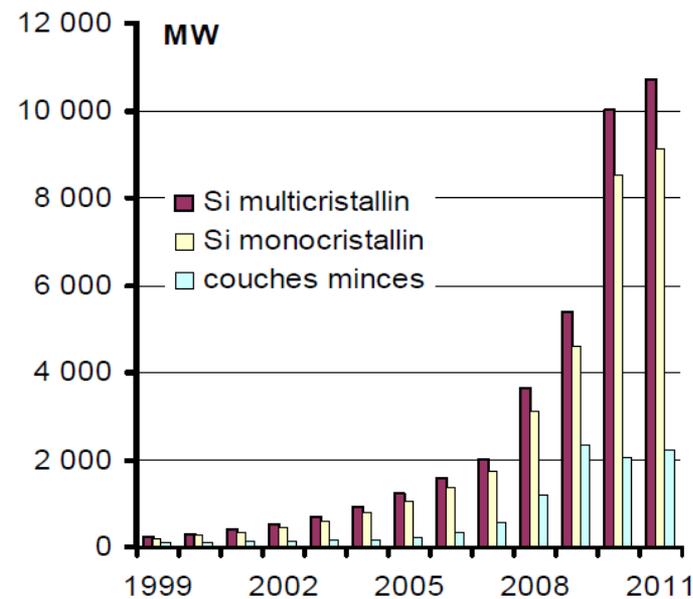
Le silicium cristallin reste et restera assez longtemps la technologie majoritaire



Production 2011 (MWp)

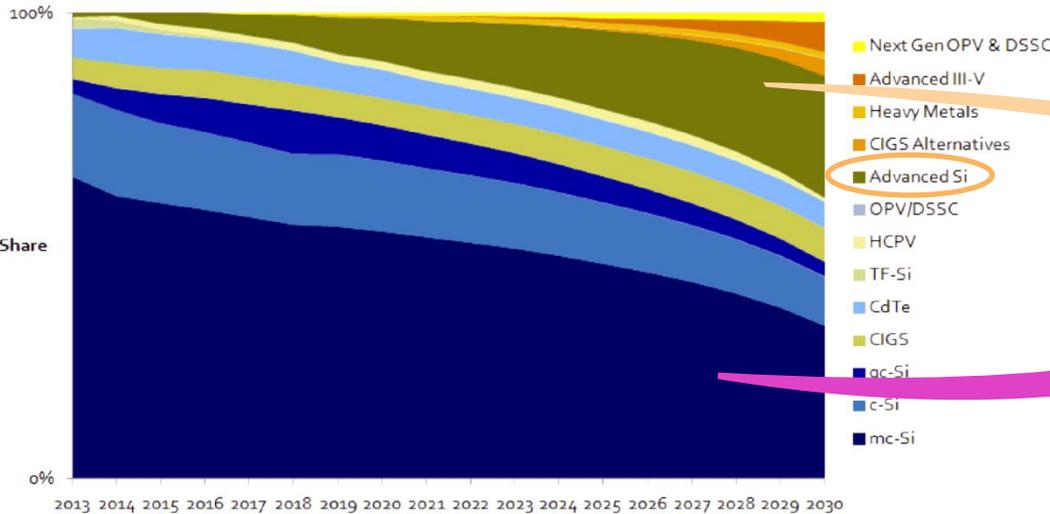
Thin film	3,204
Ribbon-Si	120
Multi-Si	10,336
Mono-Si	9,114

Augmentation simultanée du marché d'un facteur 1000

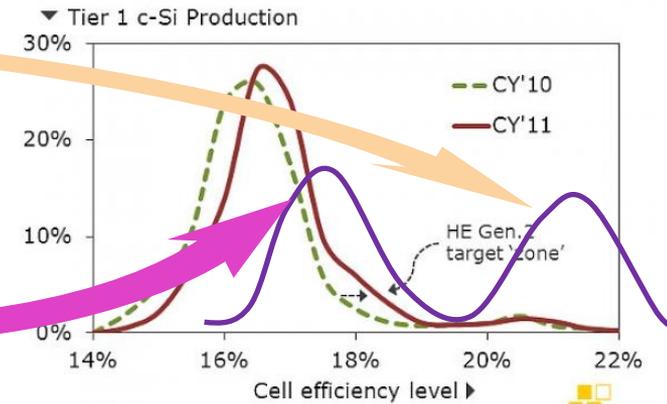


Améliorer les rendements est une clef importante de la réduction du prix du kWh

Roadmap for Technology Adoption of Various Incumbent and Next-generation PV Technologies



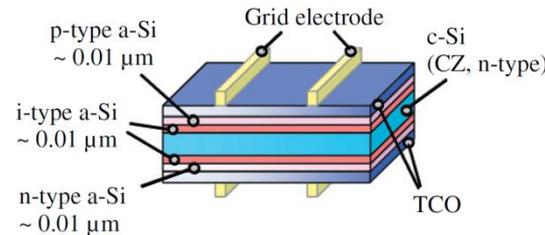
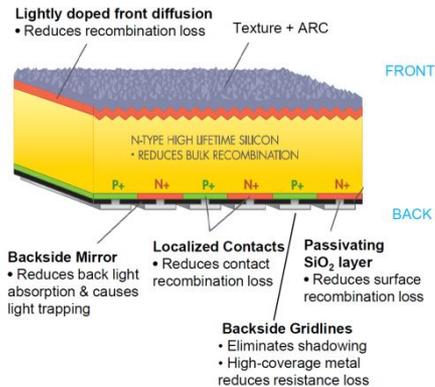
Tier 1 c-Si Cell Efficiency Roadmap: CY'2011



Adapted from PV Equipment Quarterly, January 2012.
© NPD Solarbuzz, February 2012.



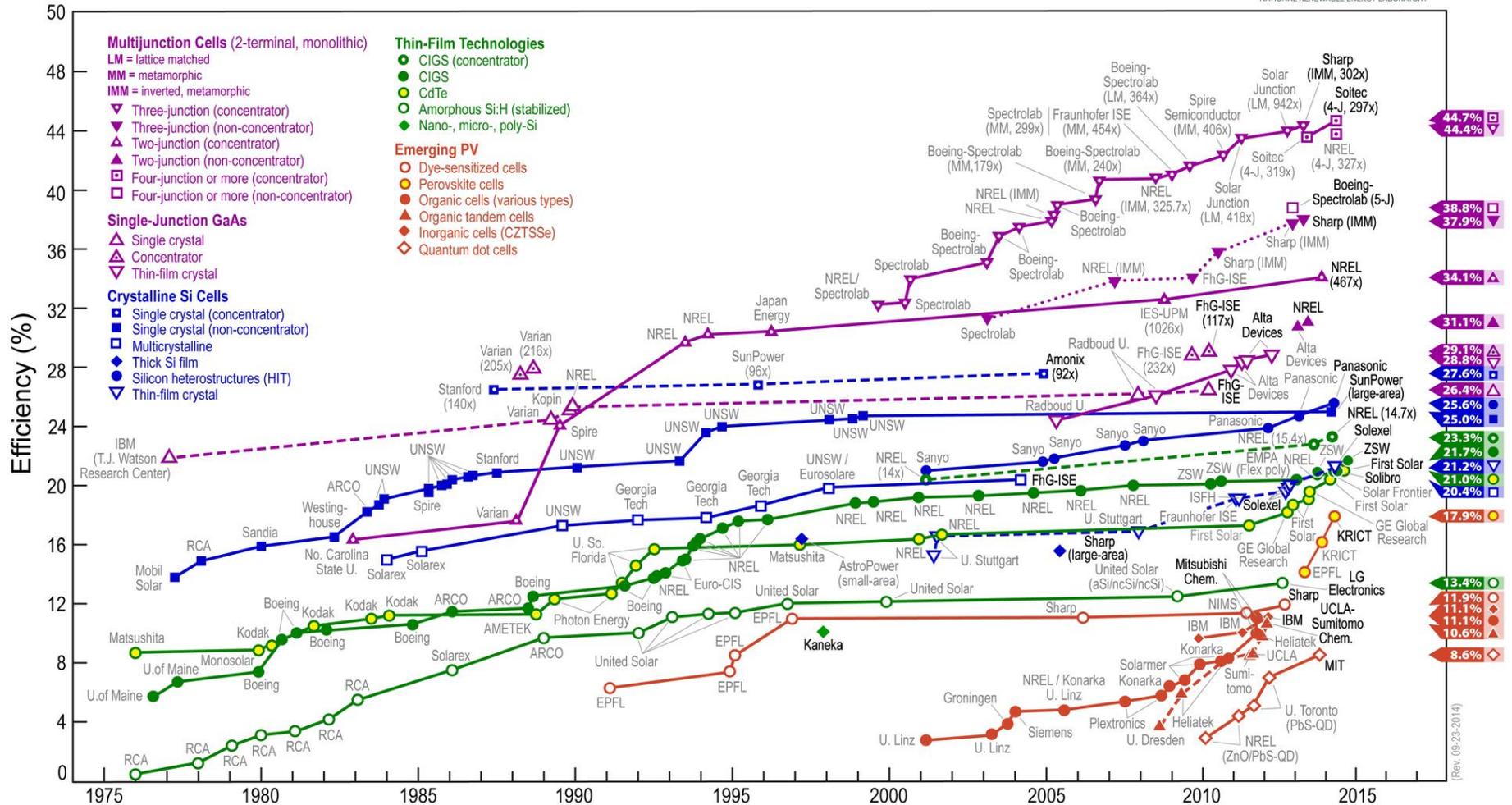
Source: Lux Research, Inc.
www.luxresearchinc.com



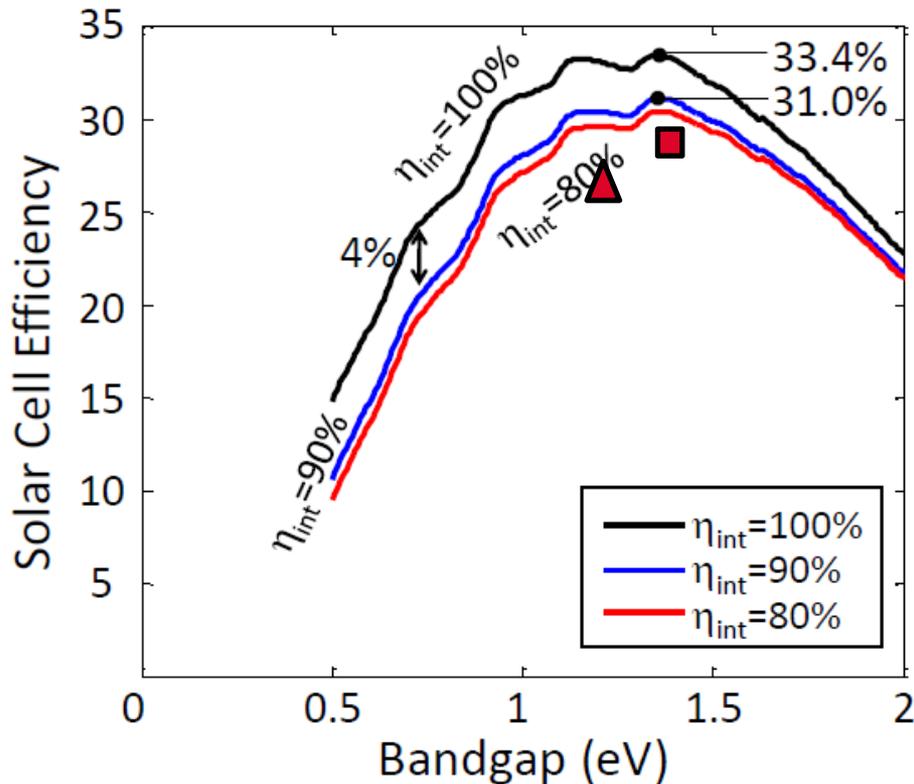
Exemples de cellules avancées: IBC and HJT

		2007	2010	2015	2020
Turn-key price large systems (€/Wp)		5	2,5	2	1,5
PV electricity generation cost in Southern EU (€/kWh)		0.30	0.13	0.10	0.07
Typical PV module efficiency range (%)	Crystalline silicon	13-18%	15-20%	16-21%	18-23%
	Thin films	5-11%	6-12%	8-14%	10-16%
	Concentrators	20%	20-25%	25-30%	30-35%
Inverter lifetime (years)		10	15	20	>25
Cost of PV + small-scale storage (€/kWh) in Southern EU (grid-connected)		--	0.35	0.22	<0.15
Energy pay-back time (years)		2-3	1-2	1	0.5

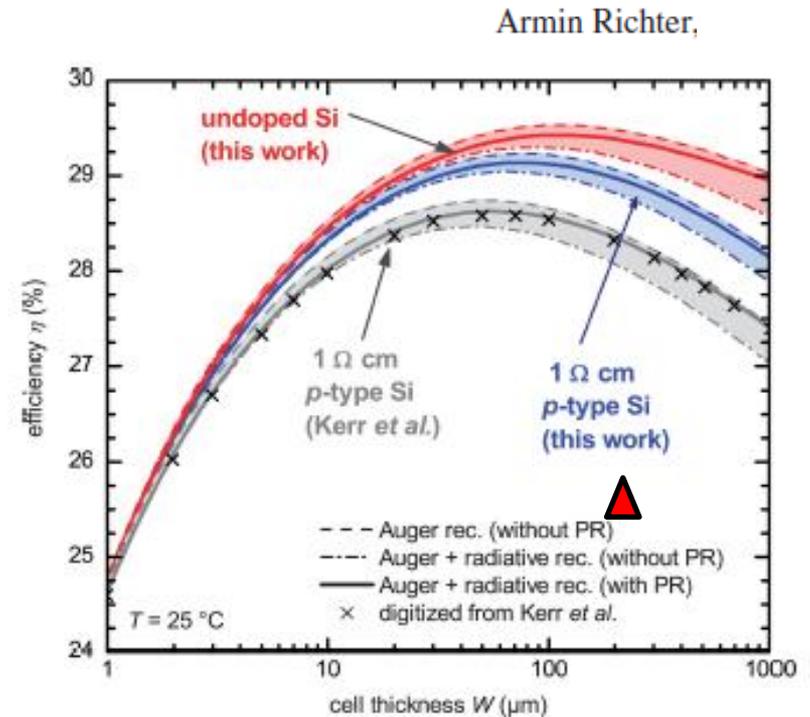
Best Research-Cell Efficiencies



Single junction

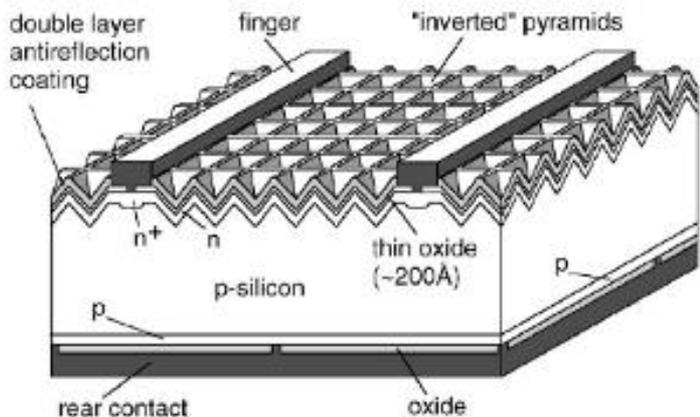


Experimental { Silicon ▲
GaAs ■



Une épaisseur sur Silicium
entre 10 et 200 μm

- Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV
- **Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène**
- L'apport des dépôts assistés Plasma
- Le nitrure de silicium pour les cellules standard
- Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions
- Conclusions/Perspectives



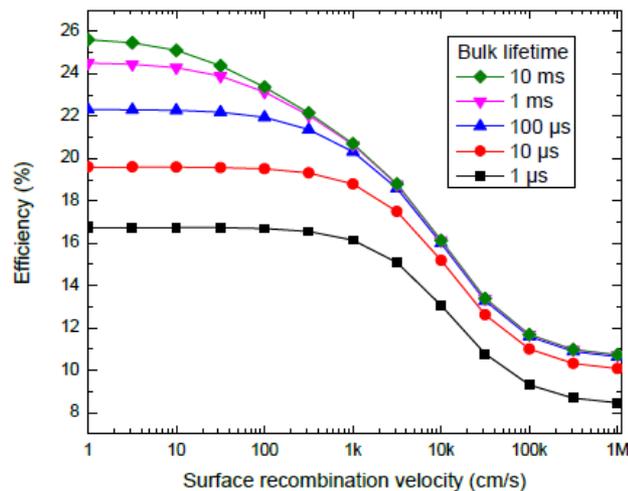
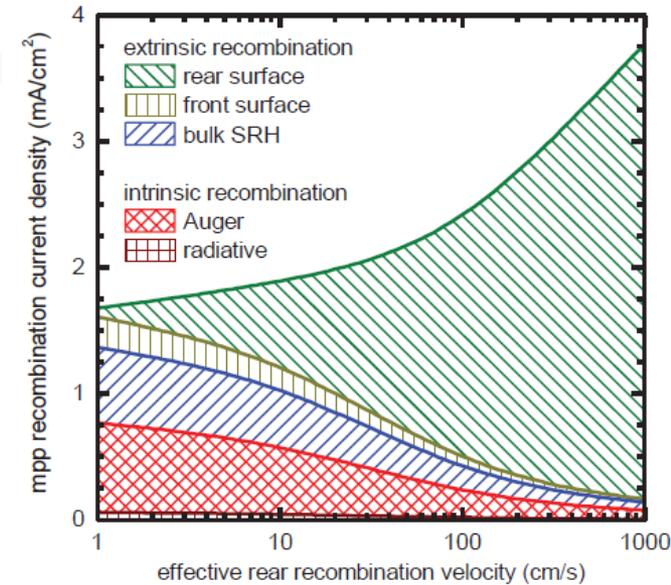
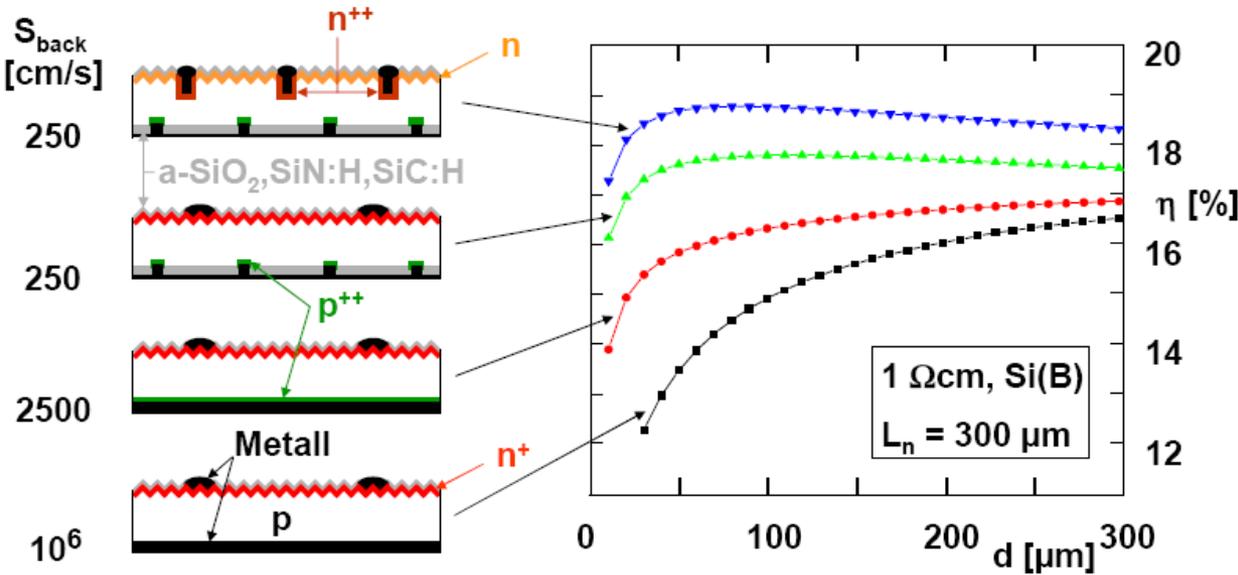
Pertes par recombinaison

- Matériau Silicium de haute qualité
- Interfaces avant et arrière y compris les contacts électriques

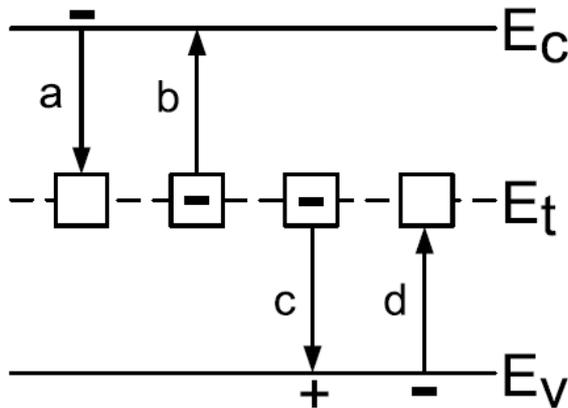
Pertes Optiques

- reflectivité
- ombrages des métallisations

Cell	Optical Surface loss	Metal optical loss	Surface recomb	Volume recomb	Resistive losses
29.8% Loss/η =					
Record η = 24.7%	3%	3%	10%	0%	2%
Std: Si mono η = 17.6%	5%	11%	20%	0%	5%
Std: mc-Si η = 16.1%	8%	11%	16%	6%	6%



Toute rupture de la périodicité du réseau peut induire un piège avec un niveau énergétique inter-bande: modèle de Shockley-Read-Hall:
L'efficacité du piège dépend de son niveau et de sa section efficace



N_t : densité de pièges (défauts)

Durée de vie des porteurs par recombinaison

$$U_{SRH} = \frac{(pn - n_i^2)}{\tau_{n0} \left[p + N_t \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \right] + \tau_{p0} \left[n + N_t \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \right]}$$

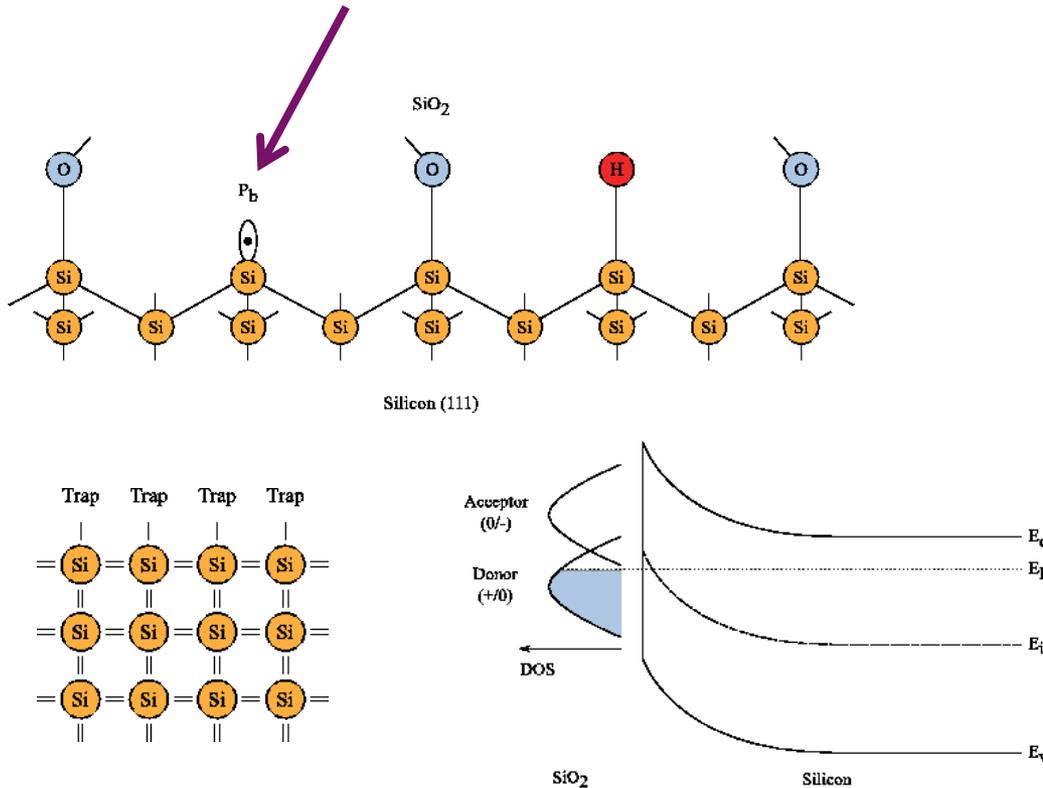
$$\tau_{n0} = (\sigma_n v_{th} N_t)^{-1}$$

$$\tau_{p0} = (\sigma_p v_{th} N_t)^{-1}$$

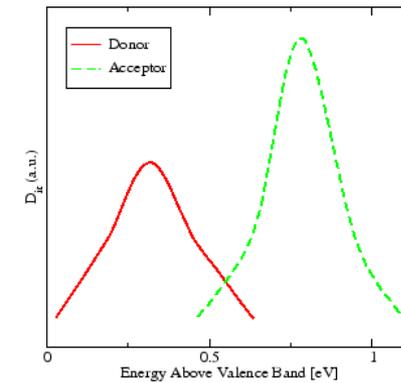
Vitesse de recombinaison de surface

$$S_{eff} = (1/\tau_{eff} - 1/\tau_b) \cdot W / 2$$

Liaison pendante

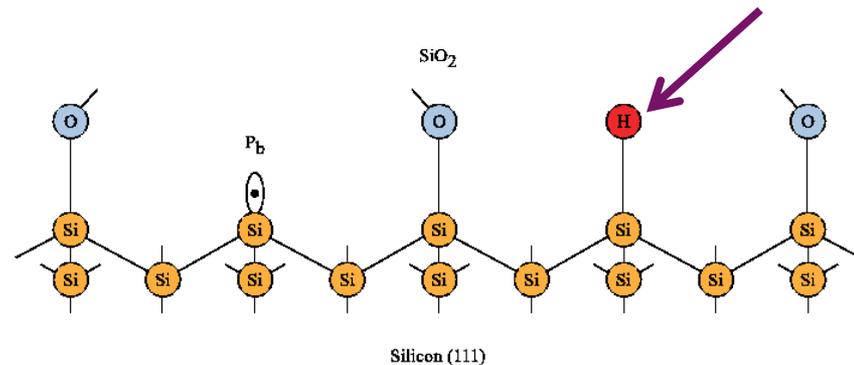
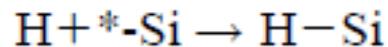


Piège très efficace

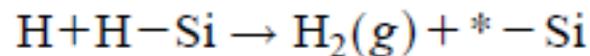


L'existence d'une liaison Si-O ou Si-H annihile l'effet négatif:
on parle de « passivation des défauts de surface »

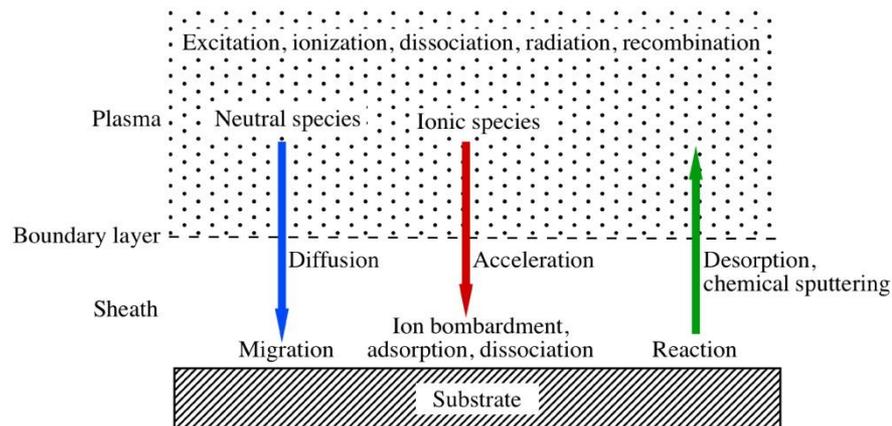
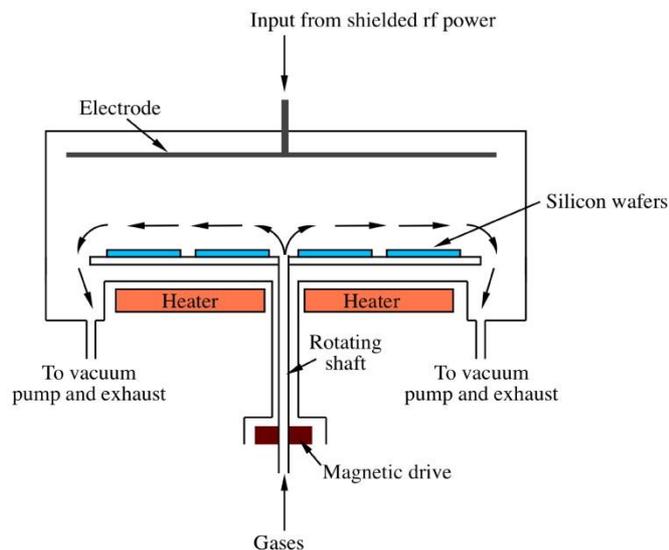
1. L'hydrogène présent à haute dose dans les couches PECVD est extrêmement mobile sous ses formes monoatomiques (H^0 , H^+ , ...) dans les silicium amorphe, cristallin et dans le nitrure de silicium
2. Il vient saturer les liaisons pendantes dans les couches de surface ($a\text{-Si(H)}$, $\text{SiN}_x\text{(H)}$), dans le silicium et à la surface du Silicium



3. La liaison Si-H peut se rompre par activation thermique ou photonique et libérer des espèces monoatomiques qui peuvent aller occuper d'autres sites ou se recombiner pour former de l'hydrogène moléculaire

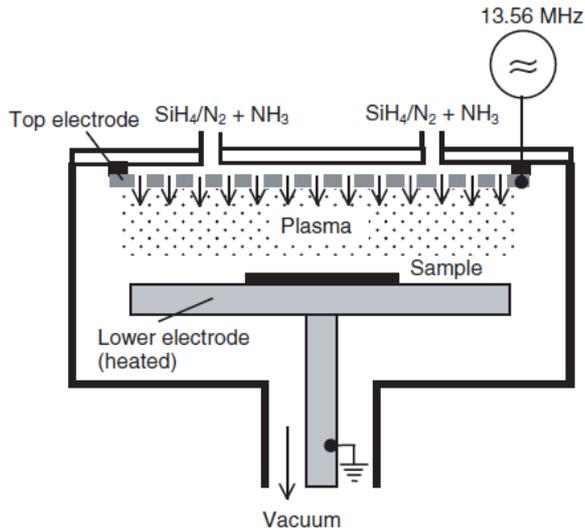


- Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV
- Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène
- **L'apport des dépôts assistés Plasma**
- Le nitrure de silicium pour les cellules standard
- Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions
- Conclusions/Perspectives

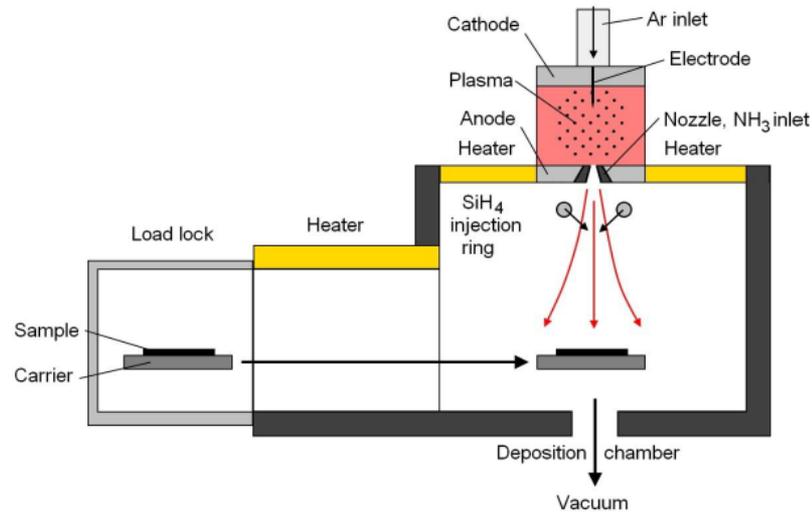


Deux avantages majeurs et liés pour les dépôts chimiques assistés par plasma:

- Dépôts possibles à très basse température avec une vitesse de dépôt significative
- **Production d'hydrogène atomique mobile**



Couplage capacitif classique
(usuel)

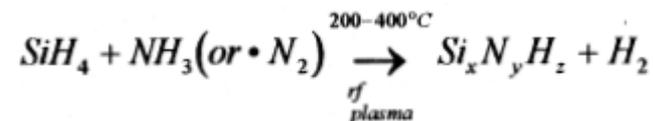


Post-décharge (R&D)

LF	RF	VHF
400 kHz	13,56 MHz	Jusqu'à 60 MHz
production	production	R&D

Les chimies associées:

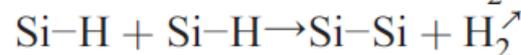
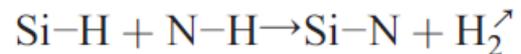
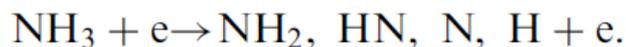
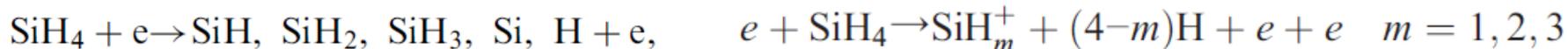
SiH₄, NH₃ et H₂ pour les nitrures



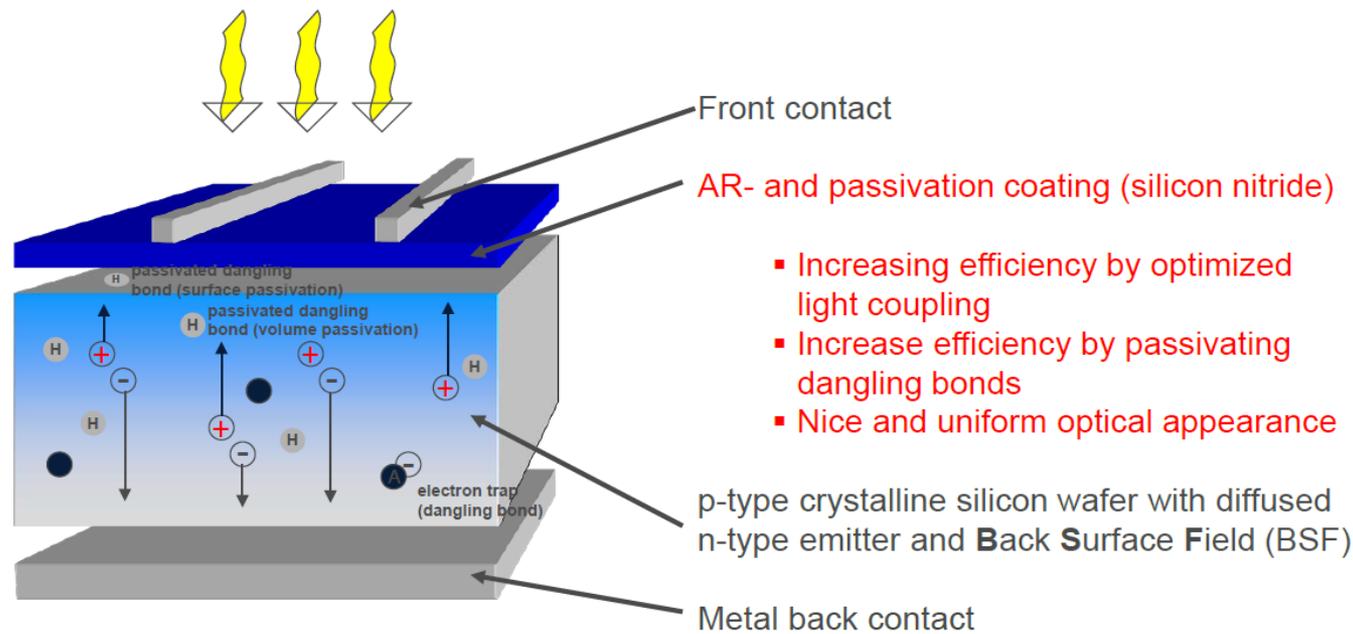
SiH₄, H₂ pour le silicium amorphe hydrogéné
(avec ajouts de PH₃ et B₂H₆ pour le dopage)



Les mécanismes réactionnels:



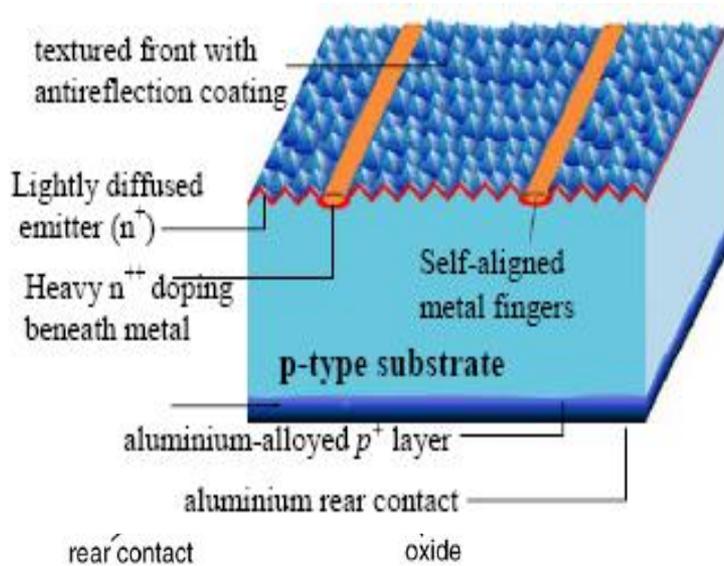
- Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV
- Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène
- L'apport des dépôts assistés Plasma
- **Le nitrure de silicium pour les cellules standard**
- Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions
- Conclusions/Perspectives



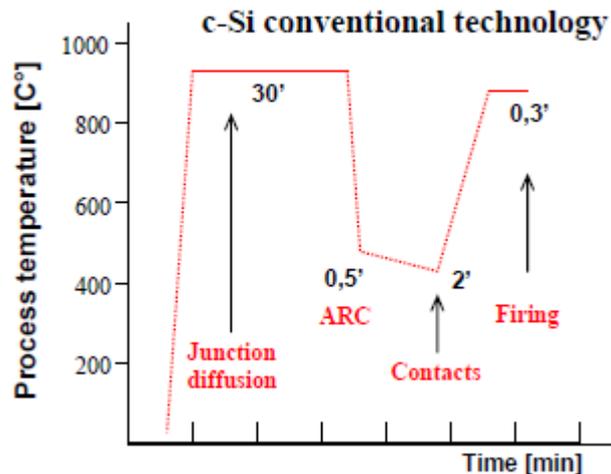
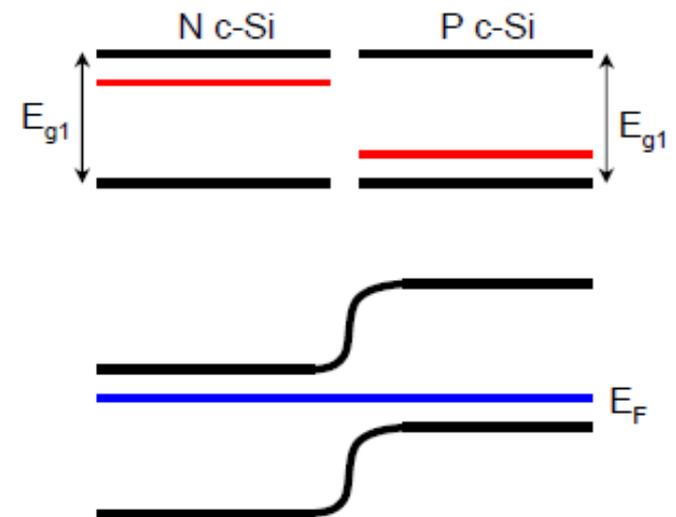
Le standard en substitut des couches TiO_2 à partir des années 90

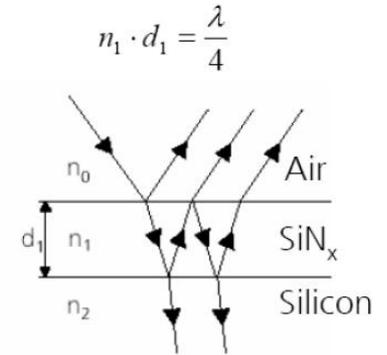
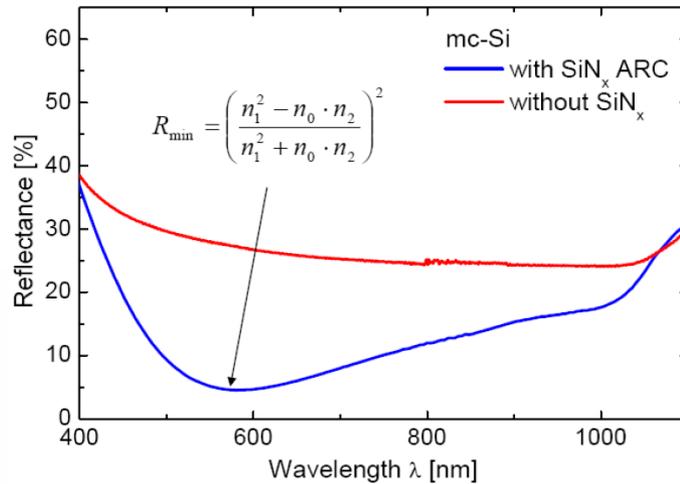
Longue optimisation des paramètres de dépôt

85% du marché PV

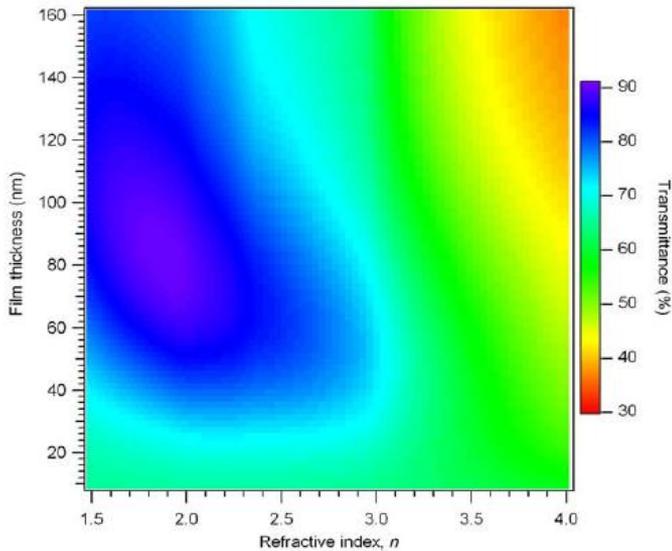


Homojunction

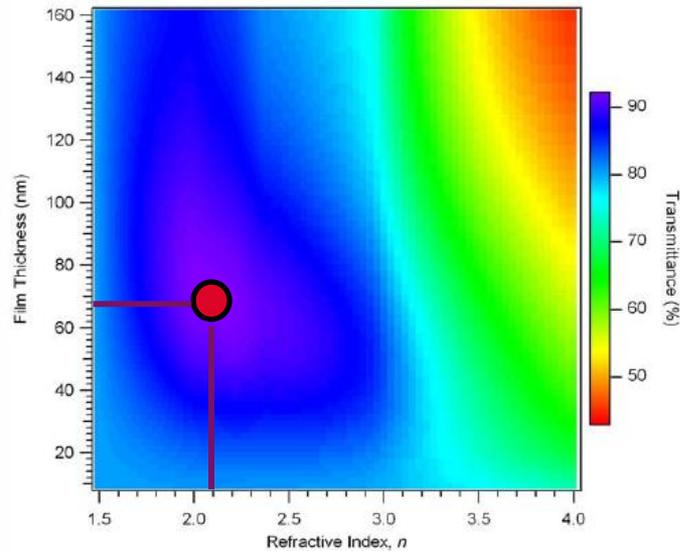




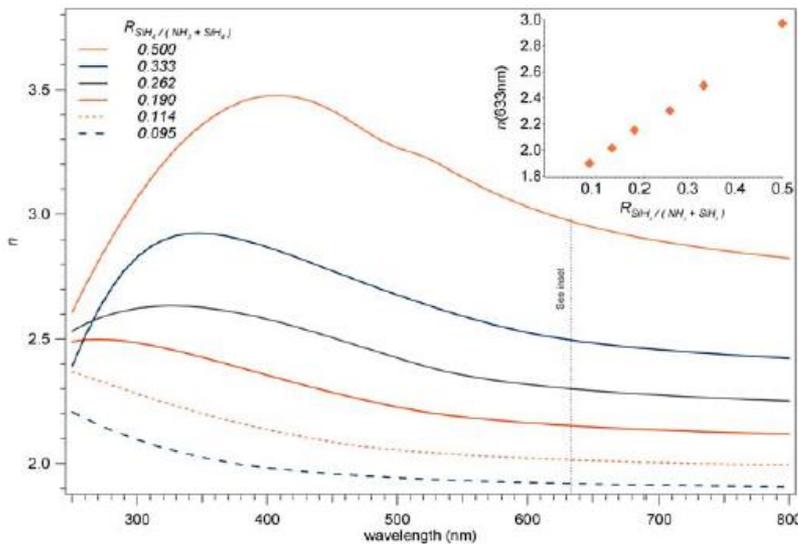
Non-encapsulated



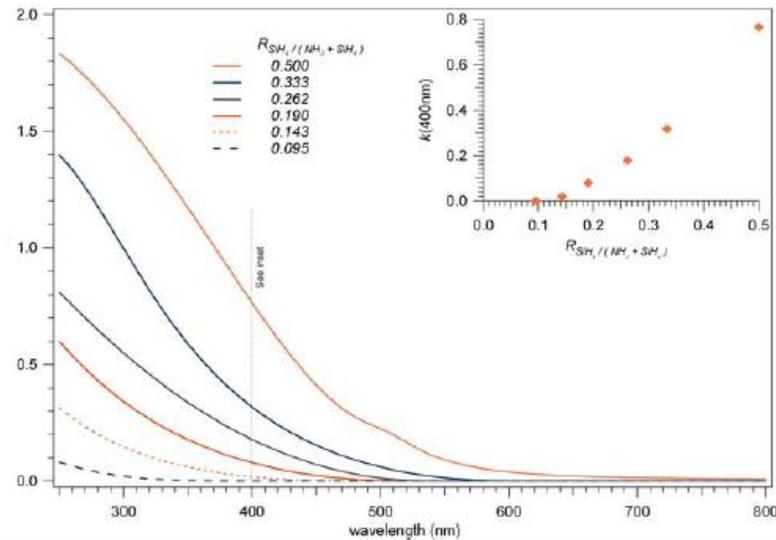
Encapsulated



- Vary gas flow ratio



Indice optique



Coefficient d'extinction
(absorption)

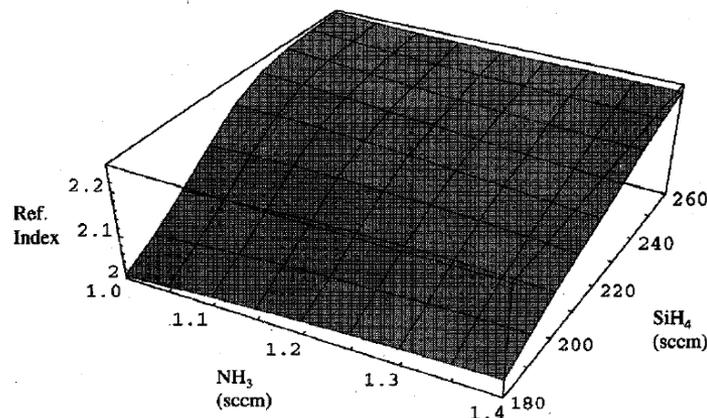
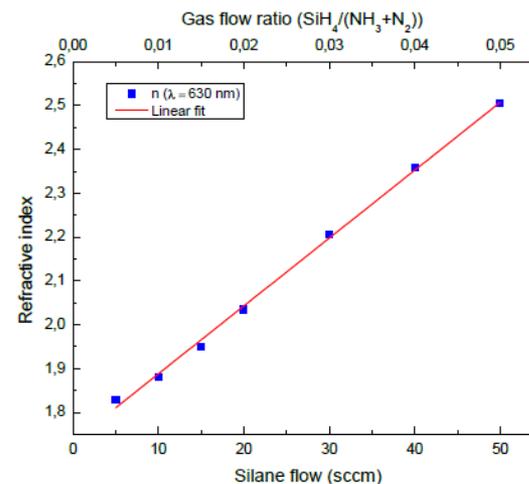
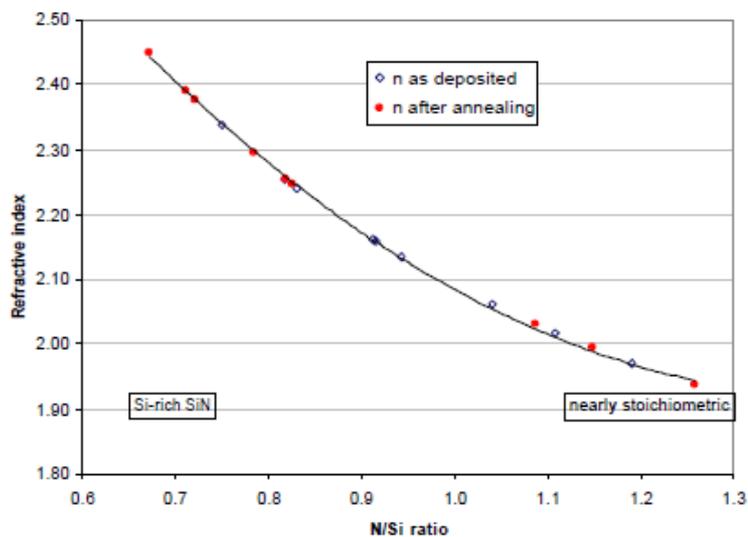
Wright, D.N., E.S. Marstein, and A. Holt, EFFECT OF ANNEALING ON PECVD SILICON NITRIDE FILMS in 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2006. Dresden, Germany.

➔ Faible taux d'ammoniac et donc d'azote nécessaire pour un indice proche de 2 et une faible absorption dans l'UV

FTIR ANALYSIS OF MICROWAVE-EXCITED PECVD SILICON NITRIDE LAYERS

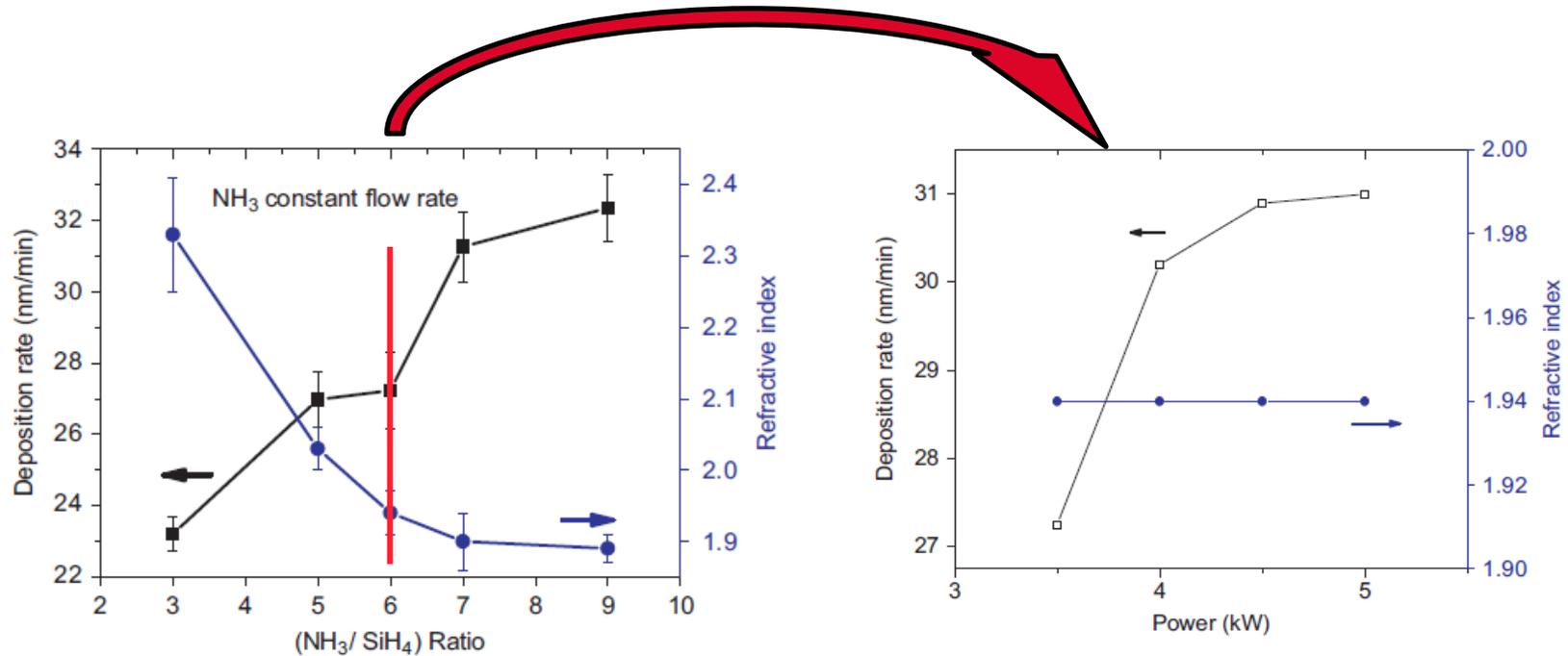
Andrés Cuevas

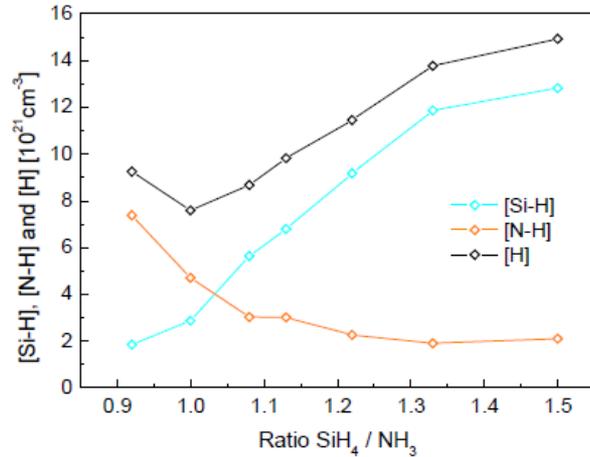
$$n = 1.35 + 0.74 \frac{[Si]}{[N]}$$



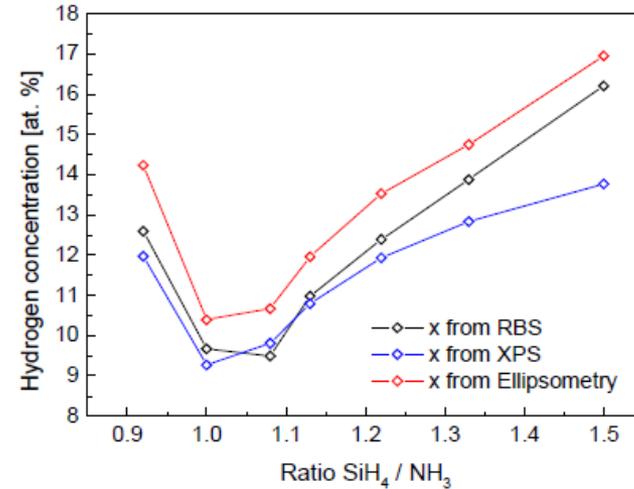
la vitesse de croissance augmente avec la puissance et la concentration en NH_3 , mais la puissance ne joue pas sur l'indice

A. El amrani et al. / Renewable Energy 33 (2008) 2289–2293

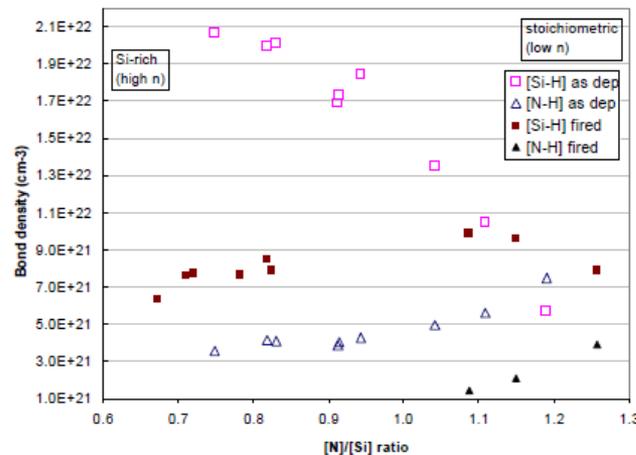
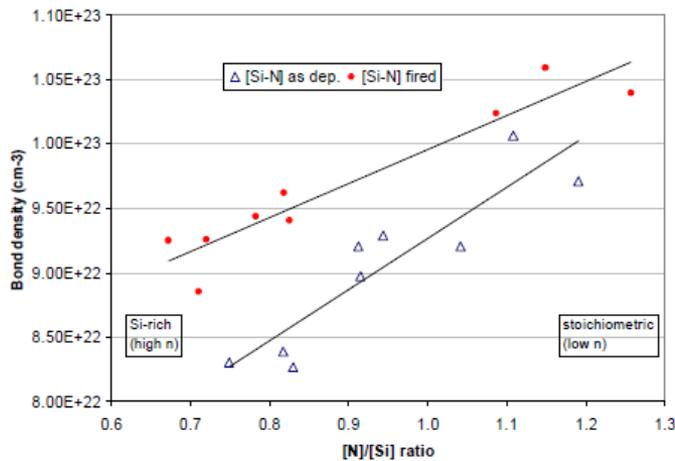




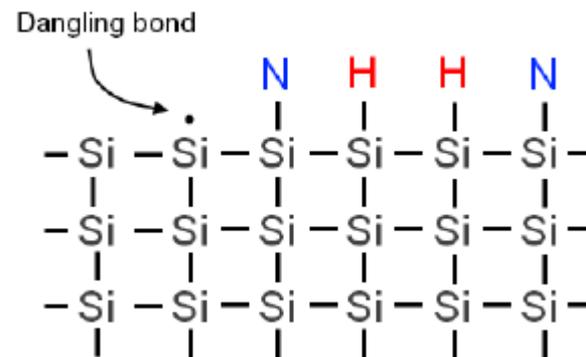
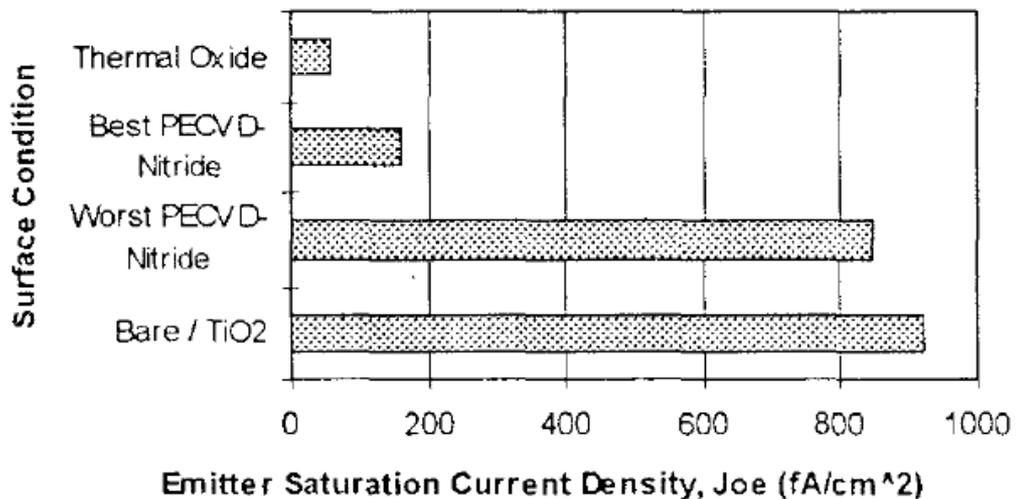
Michael Blech

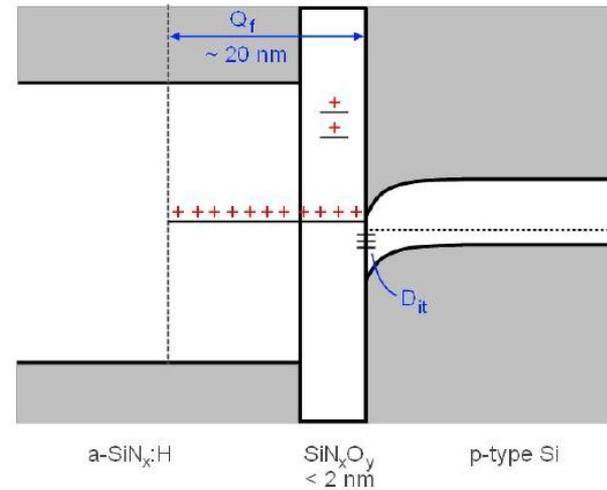
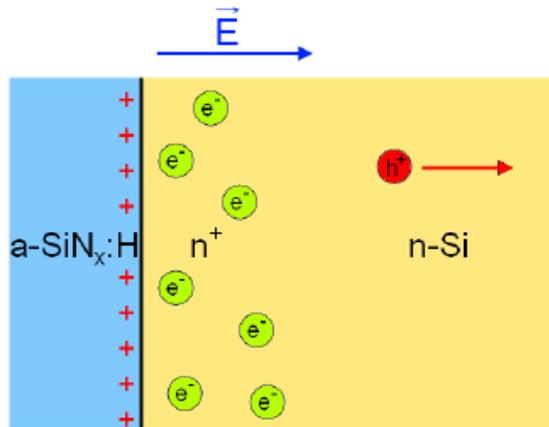
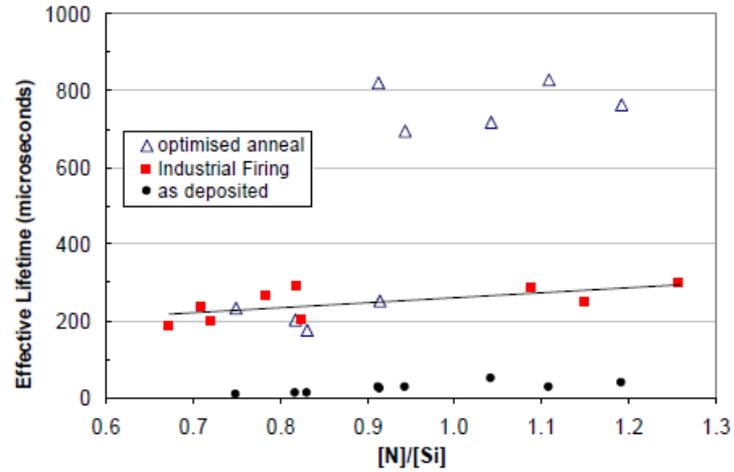


L'hydrogène exo-diffuse après recuit Haute température (800°C)

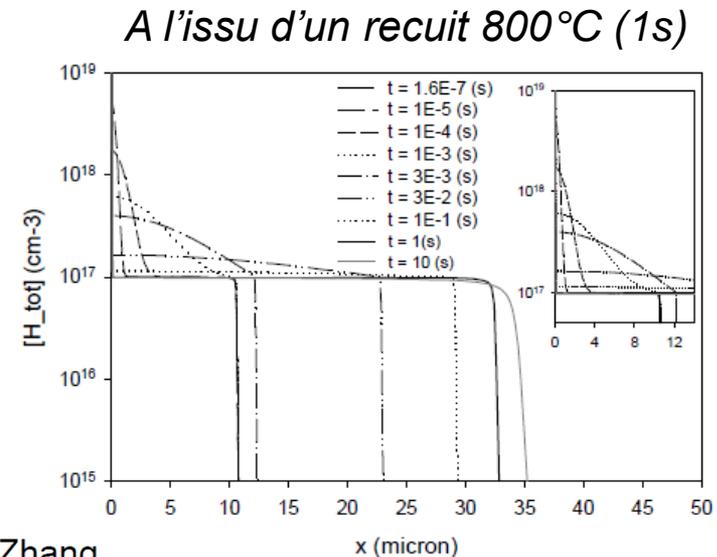
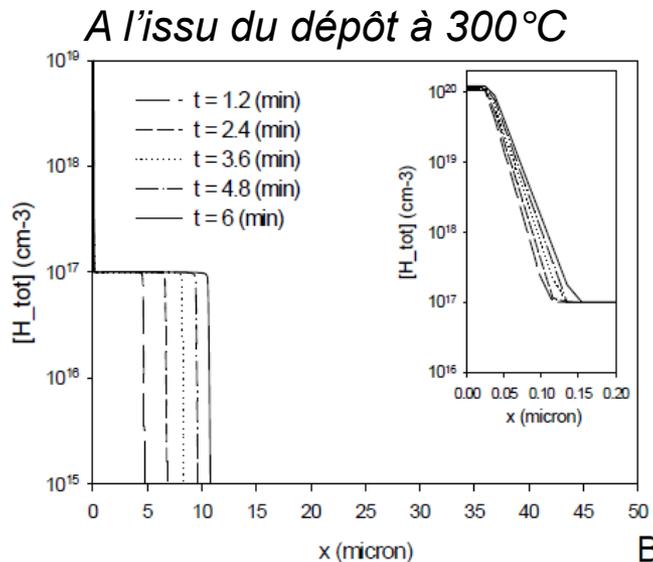


Relative Levels of Surface Passivation





Profils de concentration d'hydrogène issu de la couche de surface SiNx(H) déposé par PECVD



B. Sopori and Y. Zhang

Figure 1. Calculated dynamic profiles of H resulting from the nitridation step.

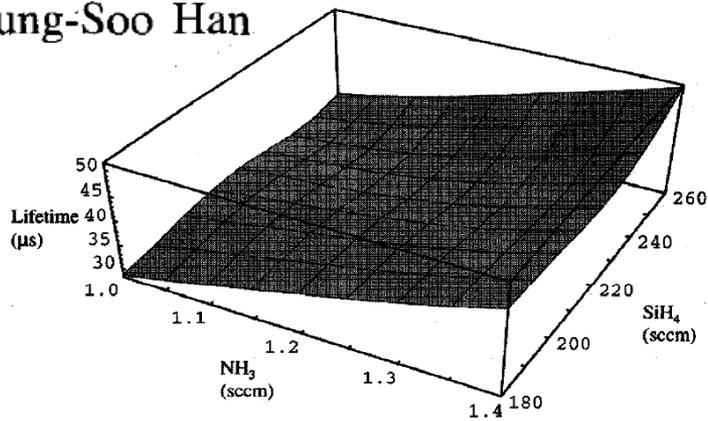
Figure 2. Calculated dynamic profiles of H in an RTP anneal.

Saturation des positions disponibles:

- Liaisons pendantes aux défauts de structure
- Complexes accepteurs-Hydrogène (ex B-H)

IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING, VOL. 9, NO. 3, AUGUST 1996

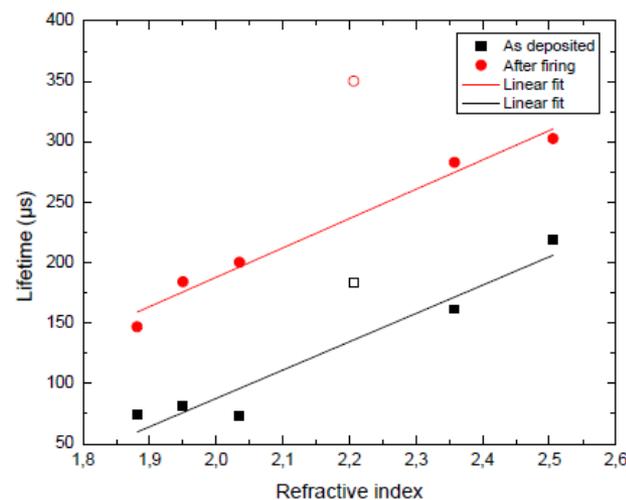
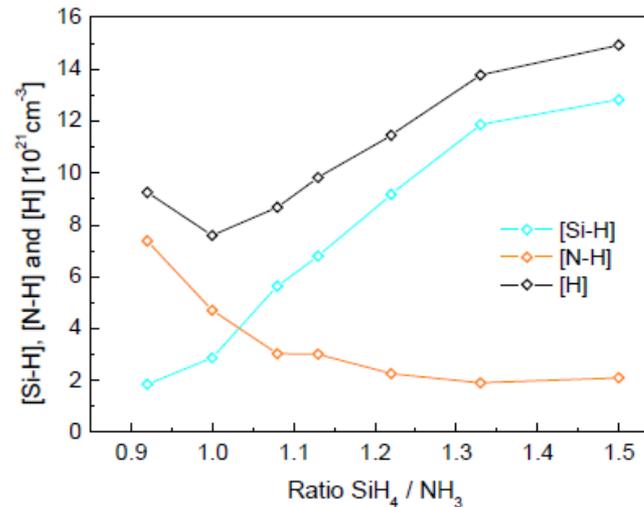
Seung-Soo Han



Electrical Characterization of Amorphous Silicon Nitride Passivation Layers for Crystalline Silicon Solar

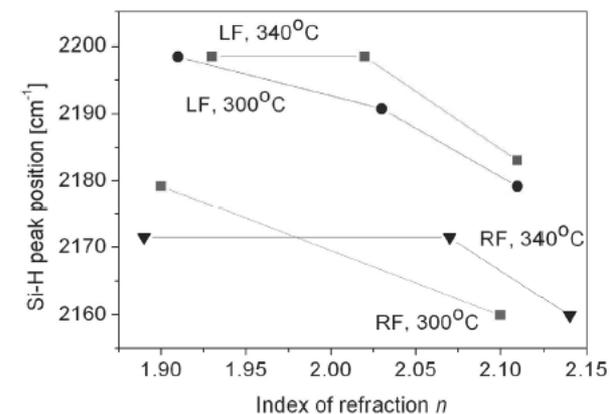
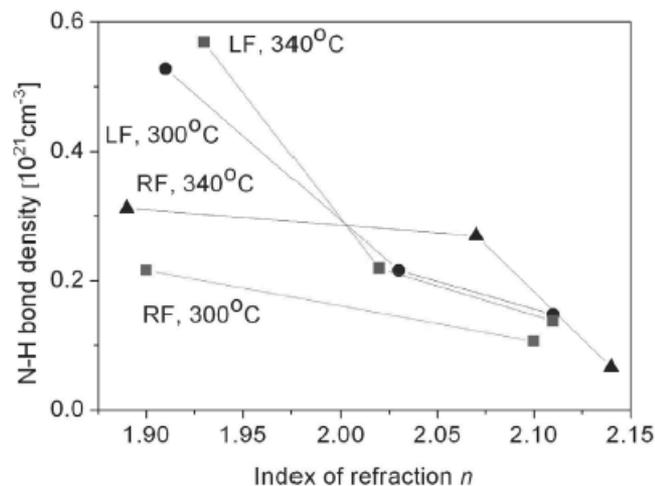
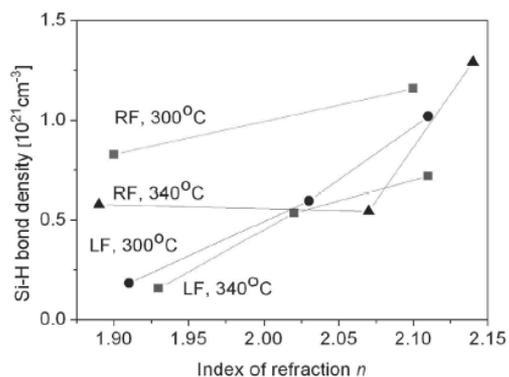
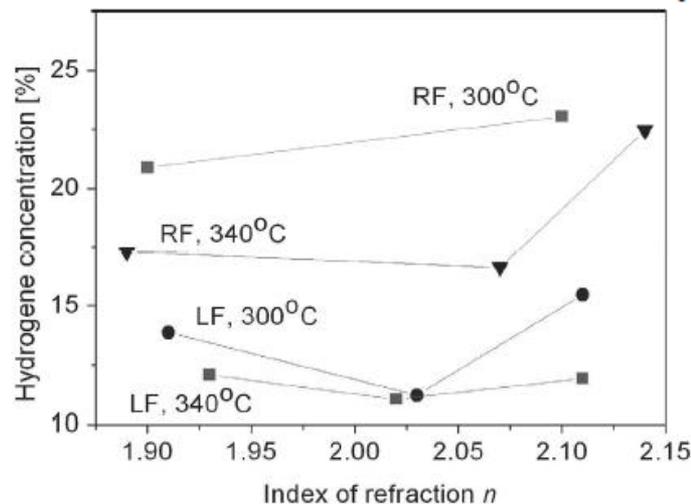
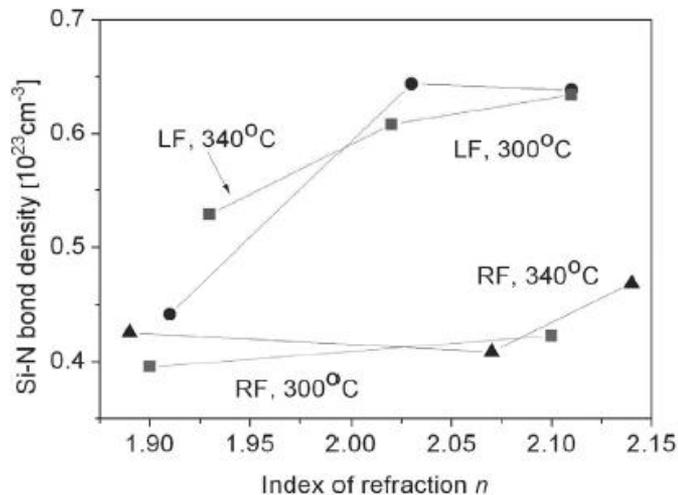
 **NTNU** Susanne Helland

Norwegian University of Science and Technology



Les hautes fréquences favorisent la densité d'hydrogène et de liaisons SiH (moins de bombardement)

M. Lipiński*



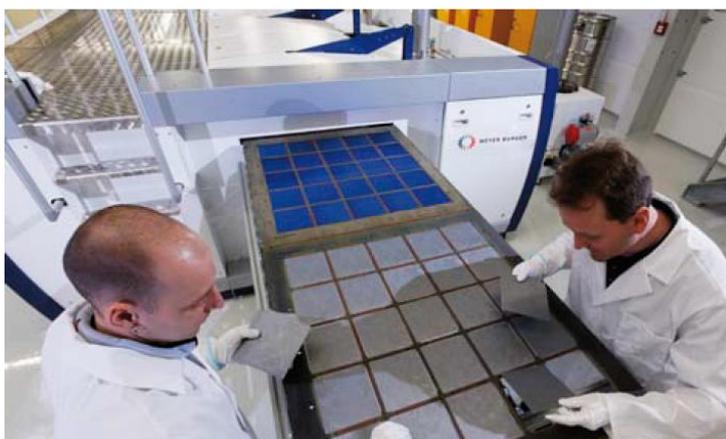
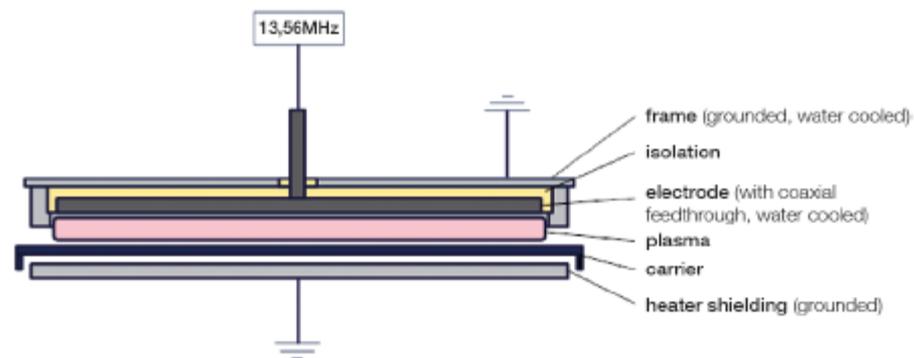
SiNx (Nitride)

	Dep. rate	Refr. Index	Dep. Rate Uniformity	Refr. Index Uniformity	Film Stress	BHF Etch rate
↑ SiH ₄ flow	↑	↑↑			↓↓ (more compr.)	
↑ NH ₃ :SiH ₄ ratio	↓	↓↓		↑↑	↑	↑↑
↑ 13MHz power	↑↑	↓	↓↓	↓↓	↓↓	
↑ pressure	↑↑		↑↑	↑↑	↑↑ (more tensile)	↑↑
↑ temperature	↓	↓?			↑	↓↓↓

Exemple de réacteur moderne en production



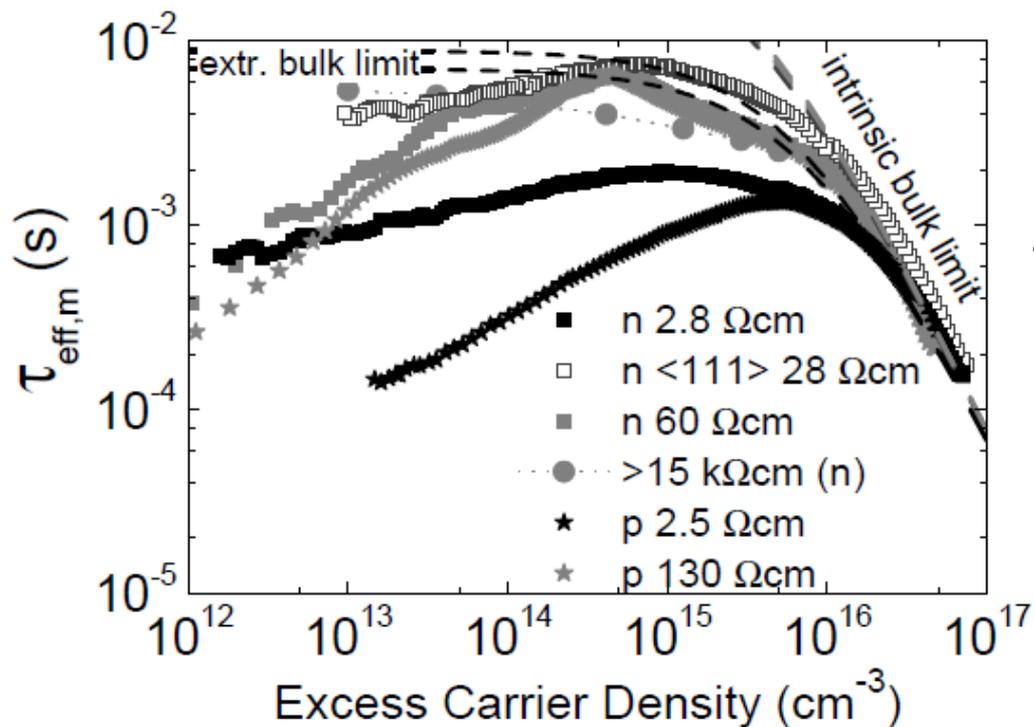
MEYER BURGER



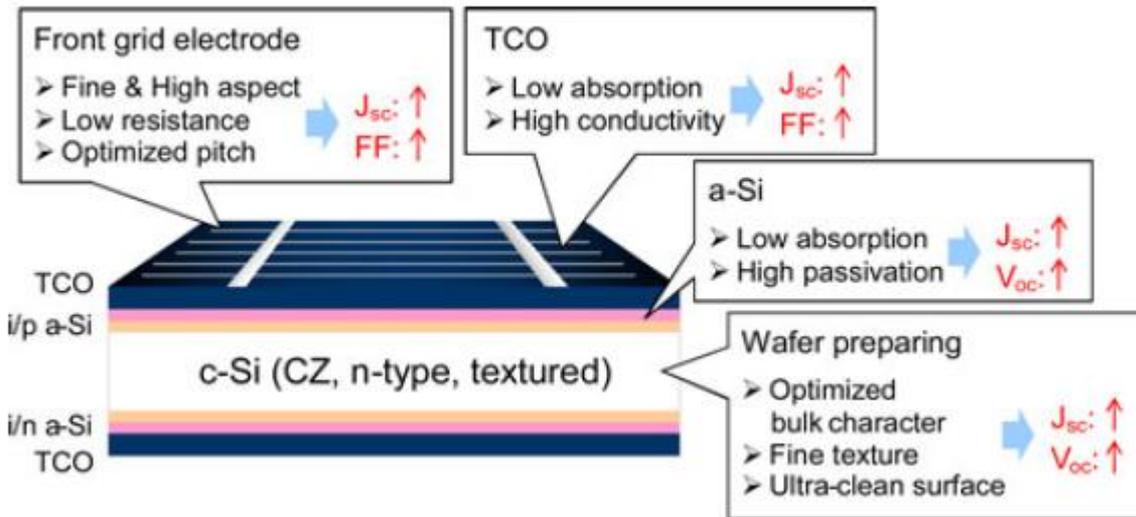
4000 wafers/heure
13,56 MHz

- Éléments de contexte: les clefs du développement industriel du PV
- Les clefs du rendement de conversion dans les cellules Silicium et le rôle de la surface et de l'hydrogène
- L'apport des dépôts assistés Plasma
- Le nitrure de silicium pour les cellules standard
- **Le Silicium amorphe pour les cellules à hétérojonctions**
- Conclusions/Perspectives

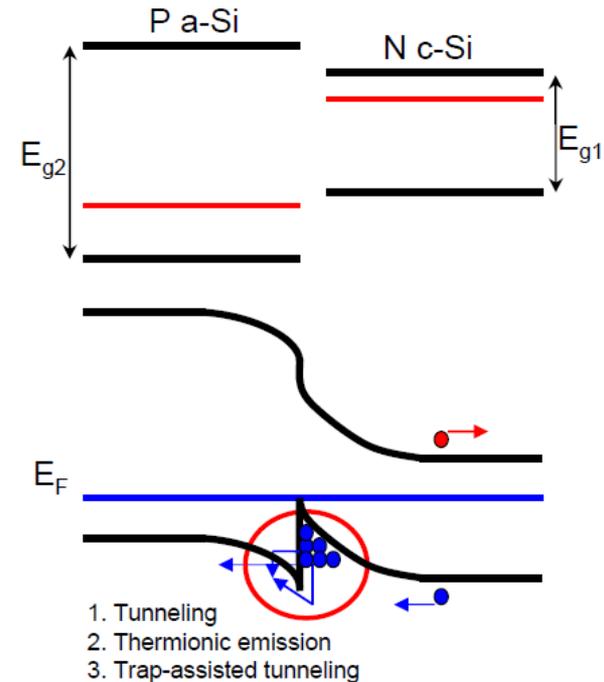
Ollibet



Mikio Taguchi,



Heterojunction (band off-set)



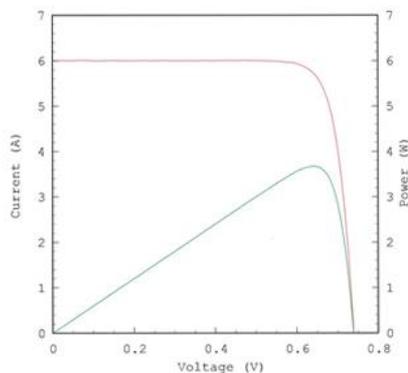
p-doped a-Si:H
intrinsic a-Si:H
n-doped c-Si

La couche de a-Si(H) dopée p+ sert d'émetteur, celle dopée n+ de base et les couches ultrafines de a-Si intrinsèques (non dopées) de couches de passivation

Open-circuit voltage (Voc) ^{*9}	0.740 V
Short circuit current (Isc) ^{*12}	6.01 A
Short circuit current density (Jsc) ^{*12}	41.8 mA/cm ²
Fill factor (FF) ^{*13}	0.827
Cell conversion efficiency	25.6%
Cell area ^{*3}	143.7 cm ²

Le rôle Clef des interfaces et des dépôts assistés Plasma

I-V CURVE
IEC60904-3Ed.2 143.7cm² (designated area) WXS-220S-20

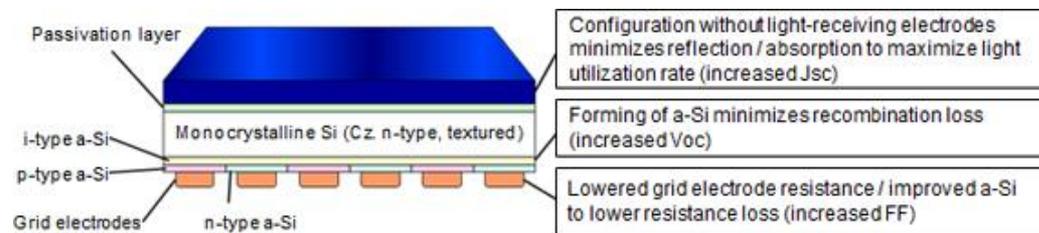


Date : 14 Feb 2014
Data No : V11287-02
Sample No : V11287
Repeat Times : 9

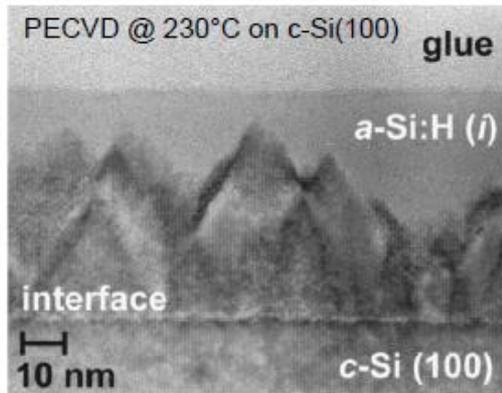
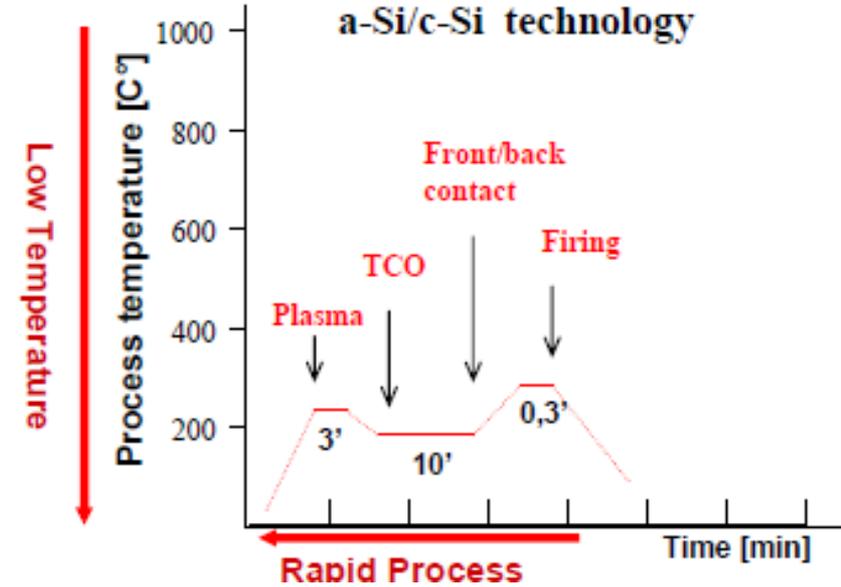
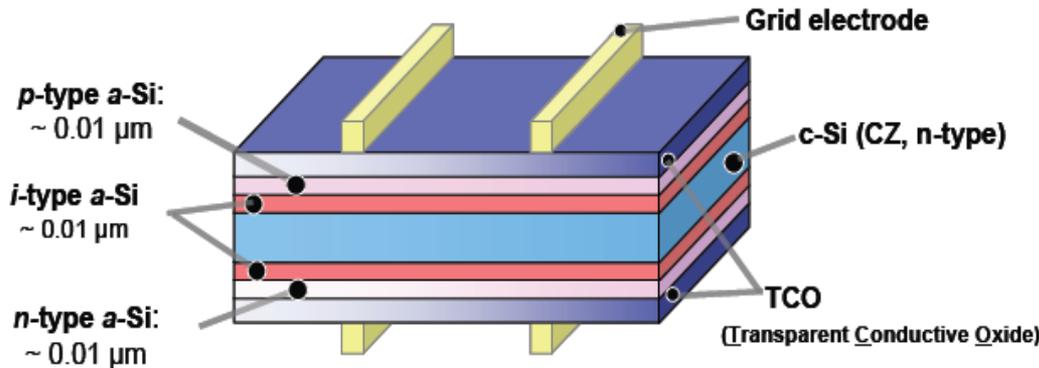
Isc 6.01 A
Voc 0.740 V
Pmax 3.674 W
Ipmx 5.72 A
Vpmax 0.643 V
F.F. 82.7 %
Eff (da) 25.57 %
DTemp. 25.0 °C
MTemp. 25.0 °C
Dirr. 100.0 mW/cm²
Mirr. 100.1 mW/cm²

Ref. Device No 036-2002
Cal. Val. of Ref. 125.83 [mA at 100mW/cm²]
Scan Mode Isc to Voc

AIST



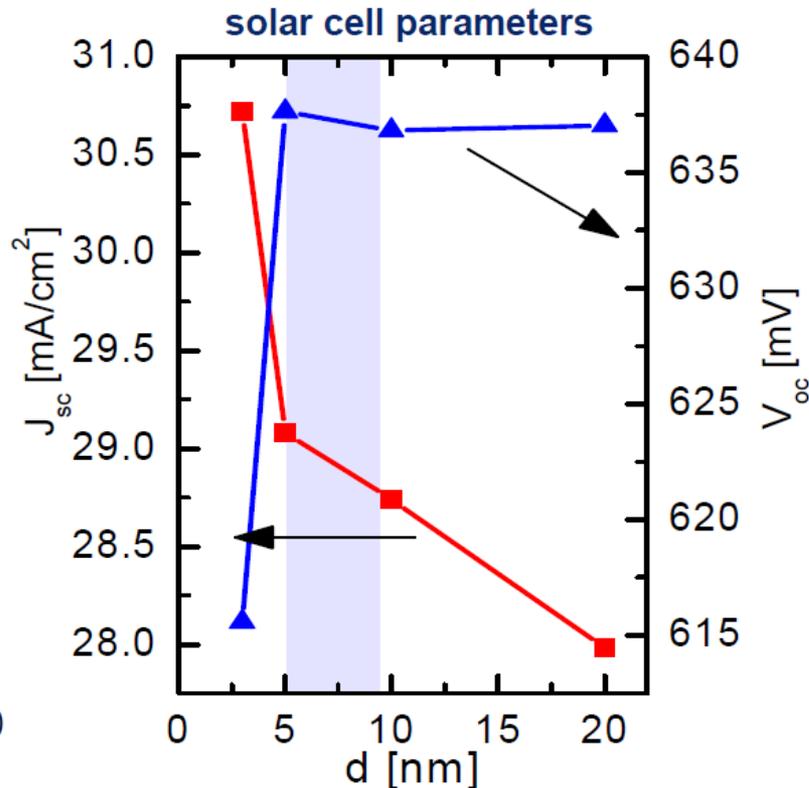
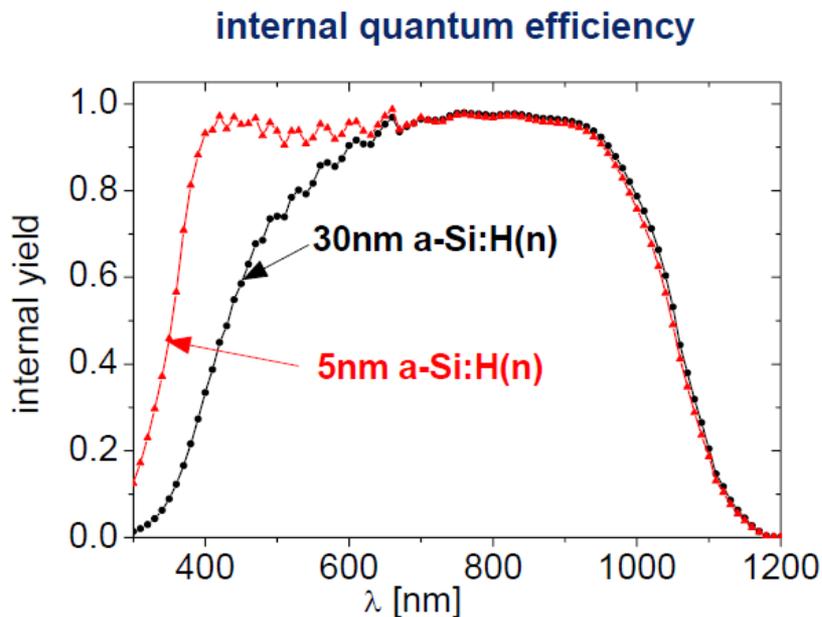
Un process Basse température et qui doit le rester



Eviter la croissance épitaxiale du Silicium amorphe en phase solide

finding the optimal a-Si:H emitter thickness

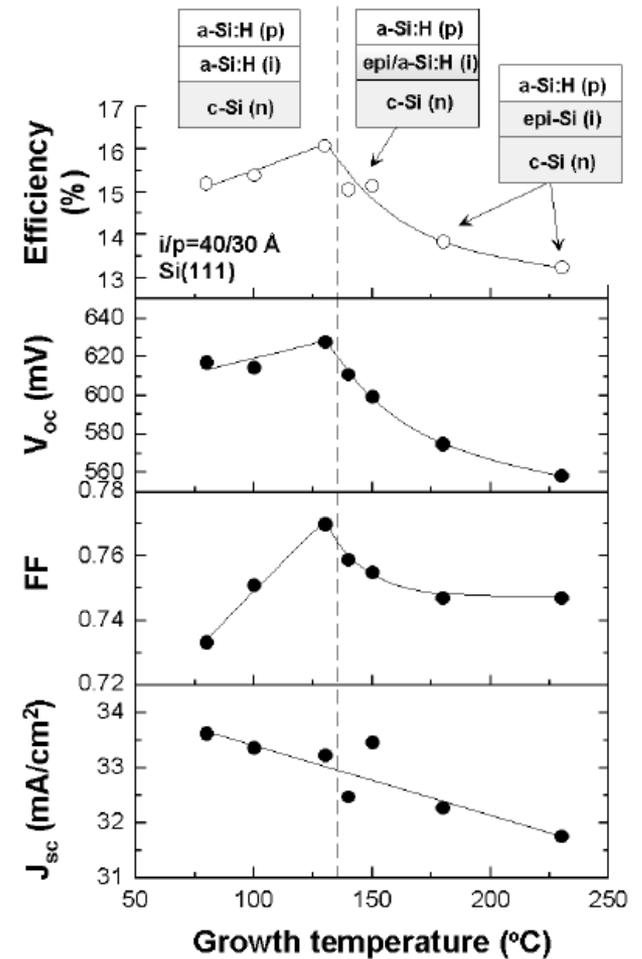
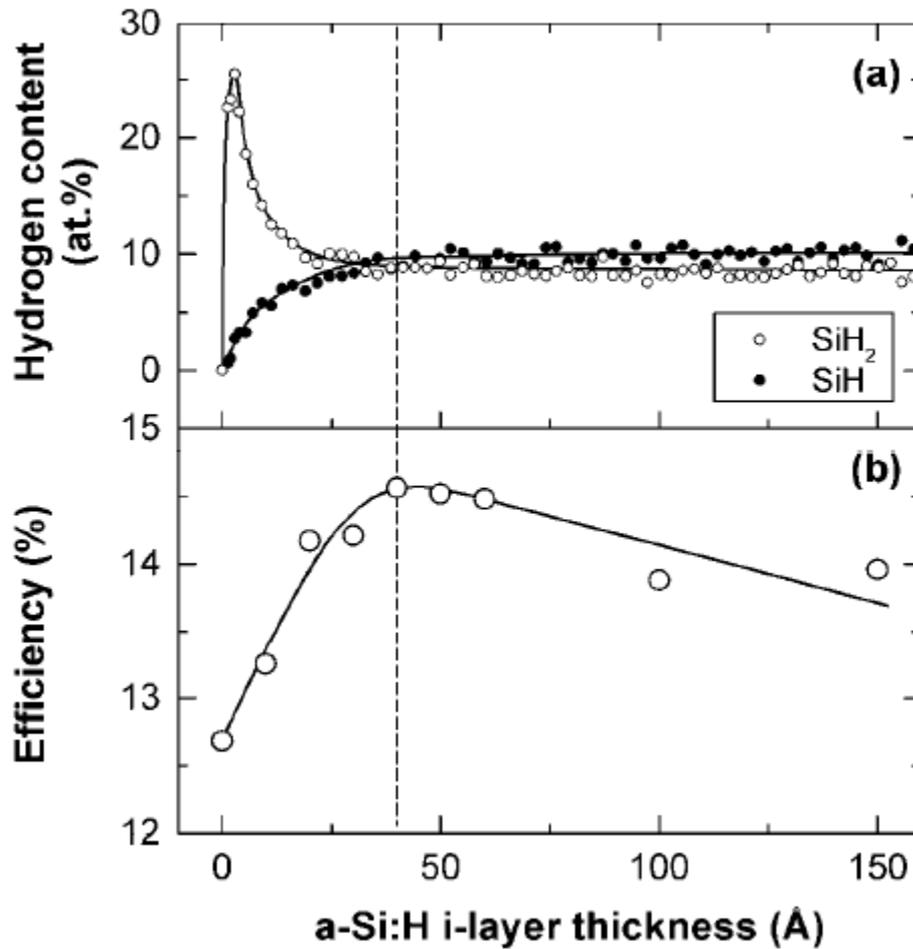
cell structure: TCO/(n)a-Si:H/(p)c-Si/Al



PECVD 13.56 MHz

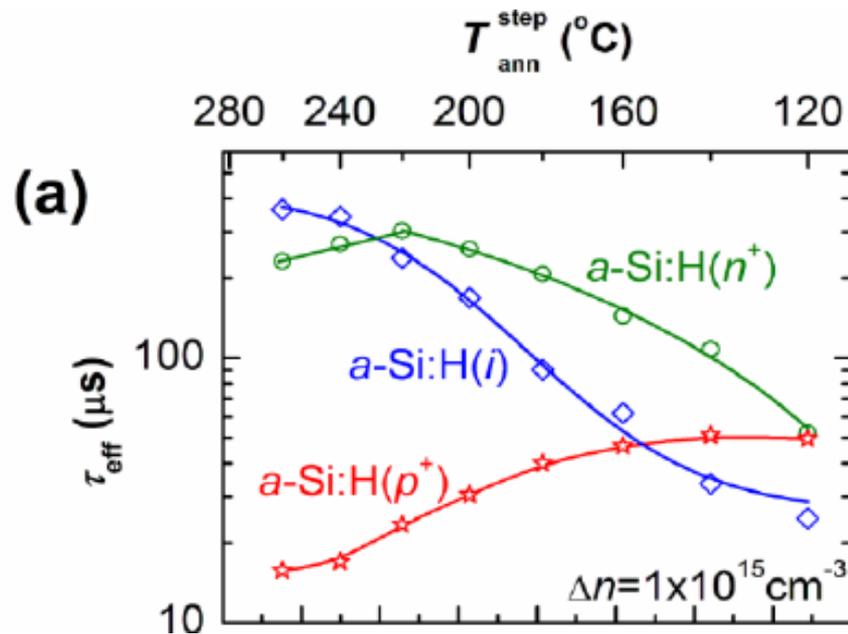
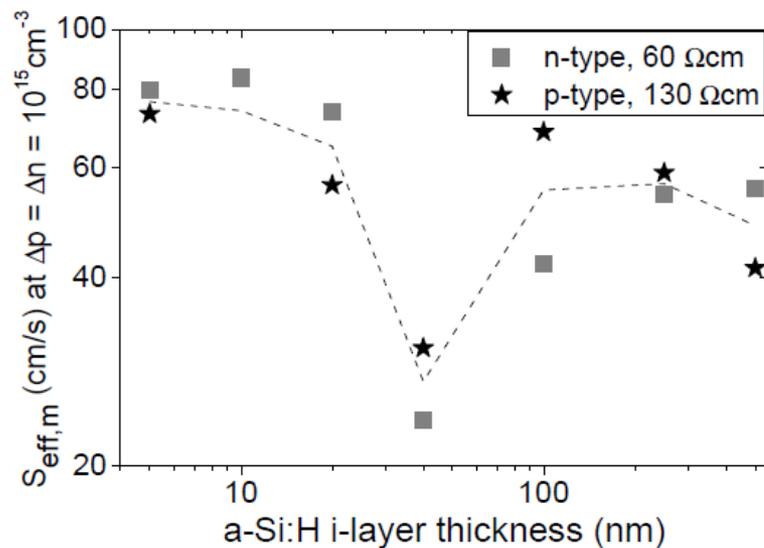
between 0.05 and 0.5 Torr

10 mW/cm²



Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1066 © 2008 Materials Research Society

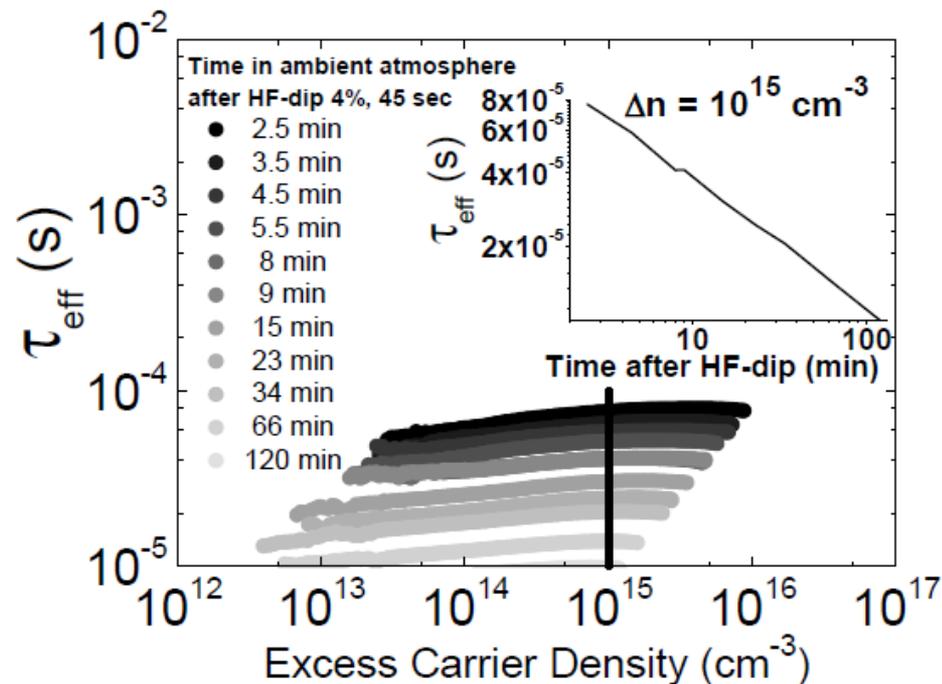
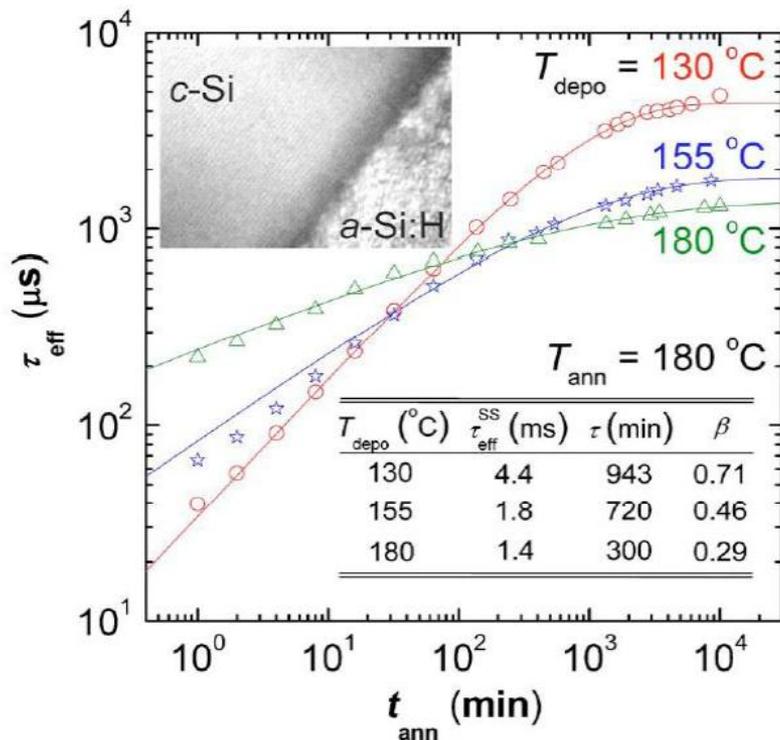
Michio Kondo¹, Stefaan De Wolf^{1,2}, and Hiroyuki Fujiwara¹

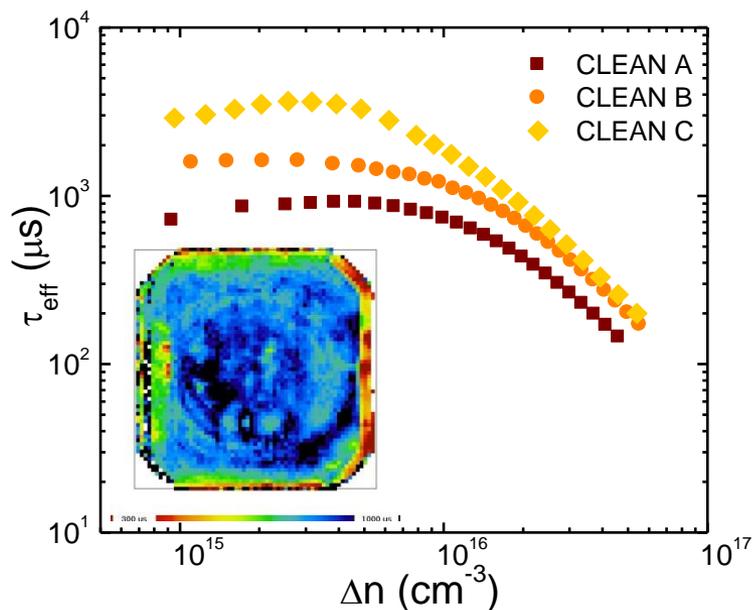


Ollibet

A. Descoeurdes

25th European Photovoltaic Solar Energy Conference





QSSPC measurements (Sinton)
Effective lifetime with respect to injection level

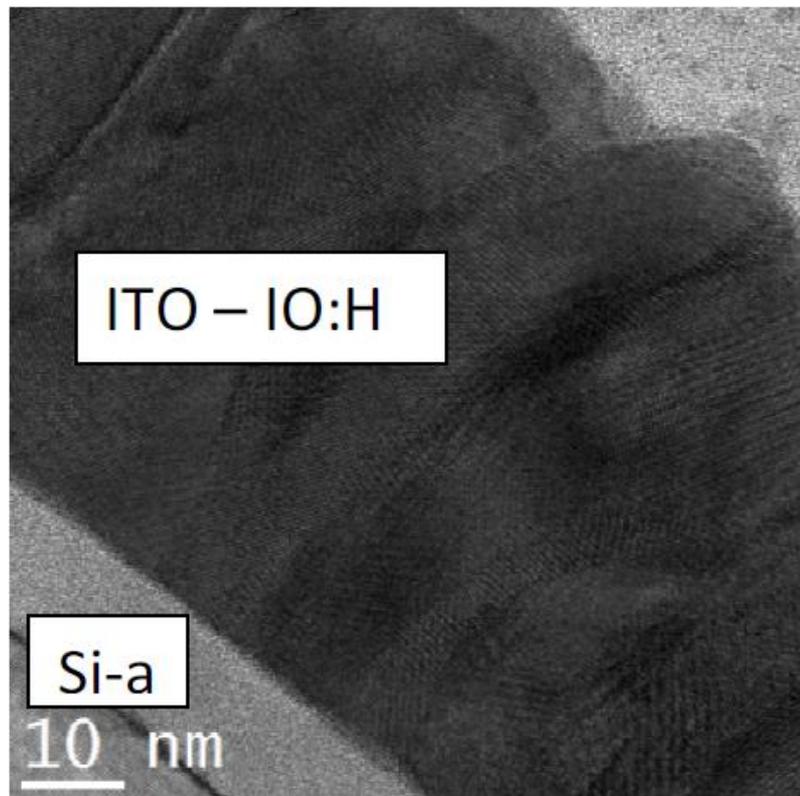
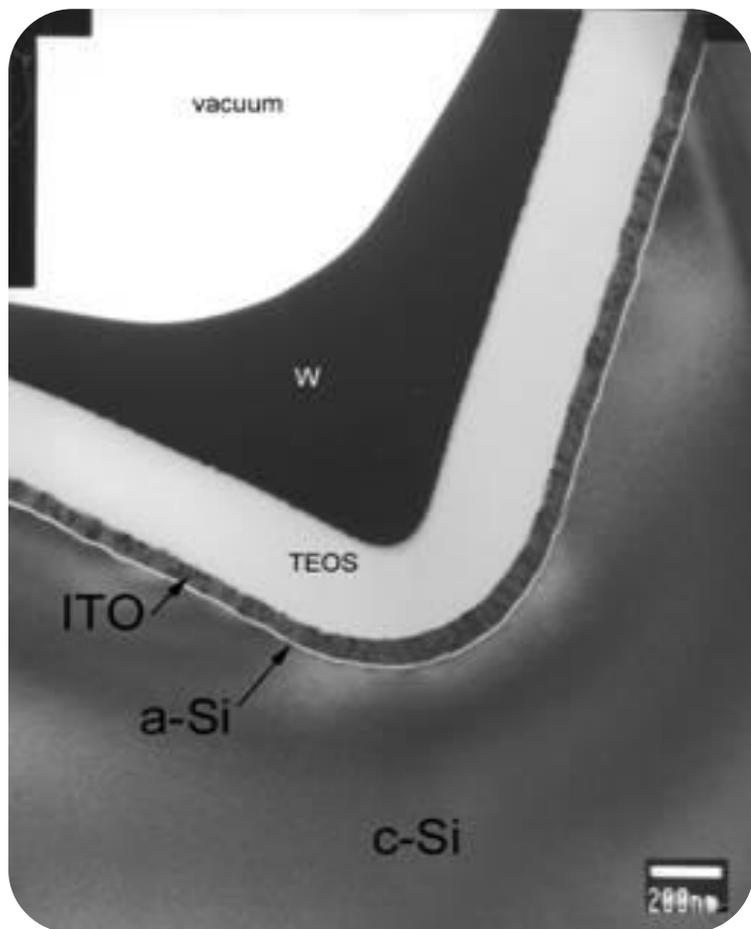
WET process	Voc implied	Tau eff	Seff
Clean A	725	900	12
Clean B	735	1100	8
Clean C	745	1150	6 cm/s

With the same passivation layers, the clean quality has a huge impact on final passivation quality

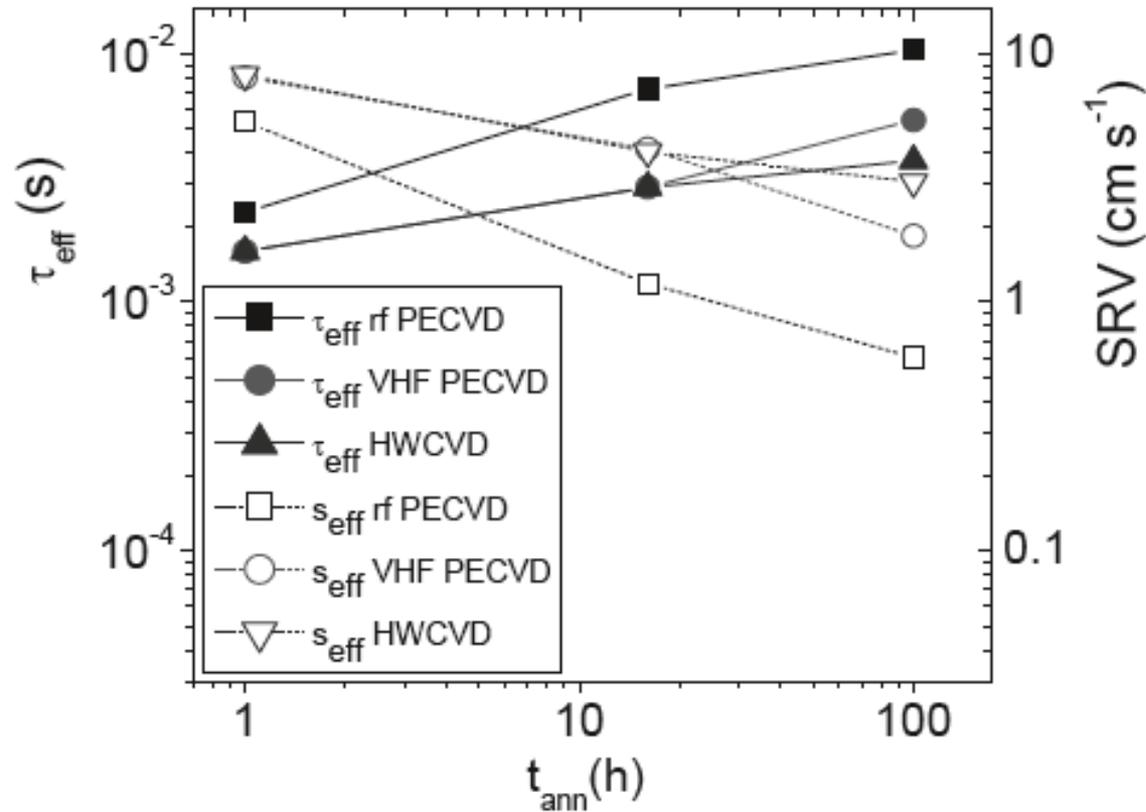
Good uniformity, edge effect should still be reduced

INES results

Vue des interfaces par microscopie électronique



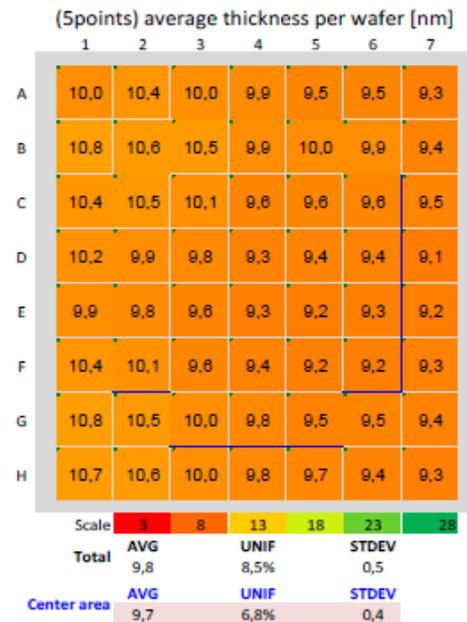
Jan-Willem Alexander Schüttauf





MEYER BURGER

HELIAPeCVD



CZ: 18.5%
MC: 16.8 – 17%

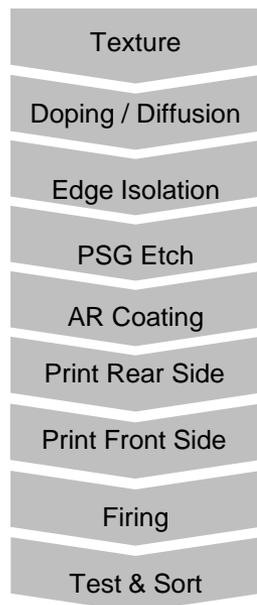
18.5 – 19%
17 – 18%

19-20%
18-19%

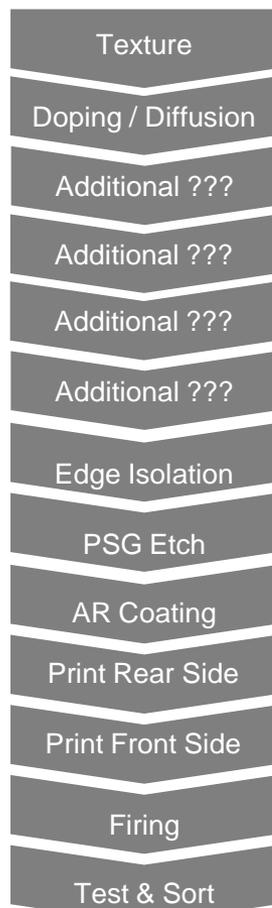
20-21%
19-20%

21 ~ 25% (n)
--

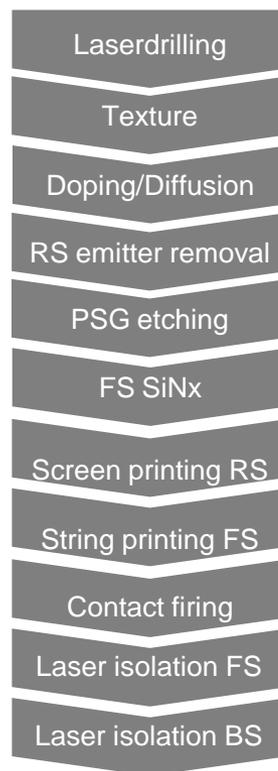
Standard process



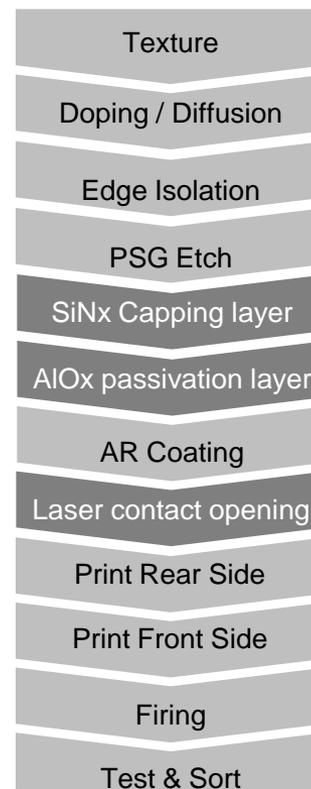
Selective Emitter



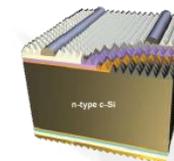
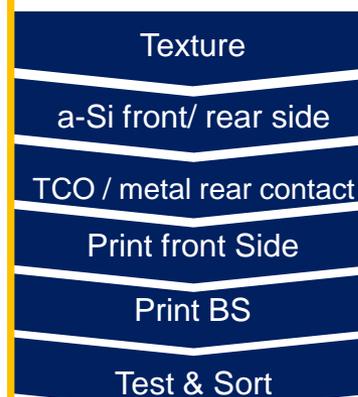
MWT standard



PERC

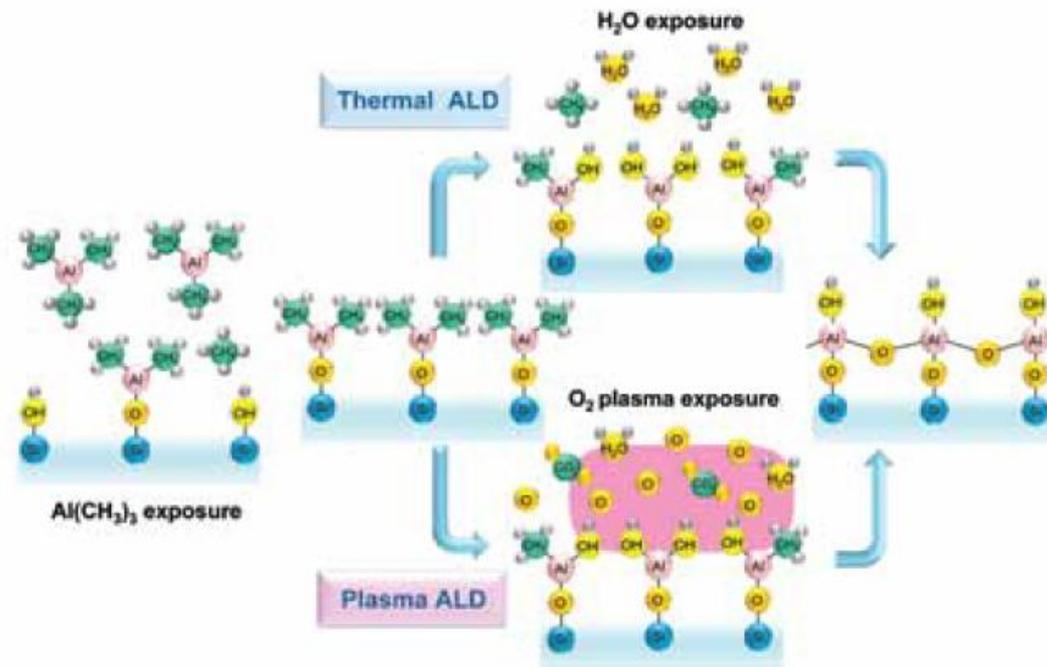
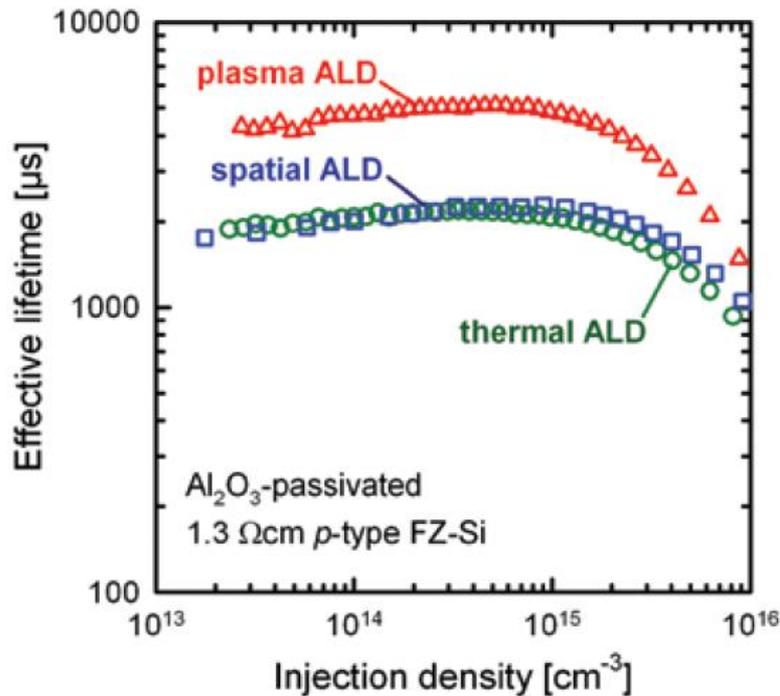


HJT process



- ✓ Les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma sont devenus une clef majeure des technologies photovoltaïques Silicium que ce soit pour les technologies standard (SiN:H) ou pour les technologies les plus avancées (HJT avec a-Si:H)
- ✓ Il reste des marges de progression:
 - Architectures de réacteurs
 - Haute fréquence
 - Réacteurs uniformes de très grande taille (augmentation de la productivité)
 - Compréhension fine des effets physiques

On the back-side of p-type Silicon



Atomic Layer Deposition



Merci de votre attention