

Silicium nanocristallin pour cellules solaires à haut rendement: des hétérojonctions aux cellules solaires tandem à jonction de recombinaison sans TCO

Amanda MERINO^{1,2}, Pia VASQUEZ³, Perrine CARROY¹, Sofia CHOZAS⁴, Federico VENTOSINOS⁴, Hank J. BOLINK⁴, Tristan GAGEOT¹, José ALVAREZ², Jean-Paul KLEIDER², Delfina MUÑOZ¹

¹Université Grenoble Alpes CEA, Liten, Campus Ines, Le Bourget du Lac, 73375, France

²Laboratoire de Génie Electrique et Electronique de Paris (GeePs), CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, Sorbonne Université, F- 91190 Gif sur Yvette, France

³LMGP, 123, Grenoble, 38000, France

⁴Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Calle Catedrático Jose Beltrán 2, 46980 Paterna, Espagne

RESUME - Les meilleures cellules solaires à hétérojonction de silicium (Si) montrent le potentiel du silicium nanocristallin hydrogéné (nc-Si:H) pour améliorer leurs performances tant du côté de l'émetteur que du champ de surface arrière (BSF). Cependant, lors de la production, le nc-Si:H présente plusieurs défis. Les applications de ce matériau ne se limitent pas aux technologies SHJ. Dans les cellules solaires tandem (TSC) monolithiques pérovskite (PK) / Si, une jonction de recombinaison (RJ) relie électriquement les sous-cellules. La RJ est généralement basée sur des oxydes conducteurs transparents (TCO) riches en indium, qui constituent une matière première essentielle. Pour réduire la consommation de l'indium, certains travaux ont présenté le nc-Si:H comme une alternative pour une approche RJ sans TCO. Ce travail présente une contextualisation du nc-Si:H et de son potentiel pour une efficacité élevée dans l'intégration des cellules solaires (SHJ et 2T PK/Si). Des films de nc-Si:H dopés, produits avec des équipements industriels, ont été caractérisés en tant que matériau et précurseur de cellules solaires. Des couches simples ont été testées dans des dispositifs SHJ. En outre, une jonction tunnel (TJ) sans TCO à base de nc-Si:H a été développée, évaluée avec soin et intégrée à deux architectures de cellules solaires tandem différentes. Les PCE obtenus ont été mesurés à 12,49% dans une cellule polie double face (surface active de 8,49 cm²) et à 16,25% dans une cellule texturée double face (surface active de 1 cm²). Nous soulignons les efforts déployés pour la suppression de l'In dans les TSC 2T PK/SHJ, avec pour objectif ultime la durabilité à long terme.

Mots-clés—Silicium nanocristallin, hétérojonctions silicium, cellules solaires tandem silicium/perovskite, Jonction de recombinaison, Jonction tunnel.

1. INTRODUCTION

Parmi les technologies photovoltaïques à simple jonction, les cellules solaires à hétérojonction silicium (SHJ) se distinguent par leur capacité à atteindre des rendements de conversion de puissance (PCE) élevés (supérieurs à 27% [1]). Dans cette technologie, du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) intrinsèque est déposé des deux côtés du wafer en Silicium cristallin (c-Si) typiquement dopé n, puis des couches dopées n et p sont déposées sur les faces avant et arrière afin d'assurer le

rôle de sélectivité des charges. Toutefois, les performances des cellules solaires sont limitées par la faible efficacité du dopage du a-Si:H, qui se traduit par une résistance en série élevée et un mauvais contact avec l'oxyde conducteur transparent (TCO) adjacent [2]. Plusieurs travaux [3]-[6] ont montré que le silicium nanocristallin (nc-Si:H) est une alternative prometteuse en raison de ses propriétés électroniques et optiques supérieures, permettant d'atteindre un PCE plus élevé. Le potentiel de ce matériau ne se limite pas aux technologies SHJ. Les cellules solaires à pérovskite (PK) constituent une autre technologie attrayante, grâce à leur bande interdite réglable, de leur capacité à atteindre des rendements élevés et de la polyvalence des processus de dépôt. Alors que les cellules solaires au silicium à simple jonction approchent de leur limite théorique d'efficacité (29,4%) [7], il est possible de surpasser cette limite en utilisant des cellules solaires tandems (TSC) à base de pérovskite et de silicium (PK/Si) afin de limiter les pertes de thermalisation. La limite d'efficacité théorique de cette technologie est fixée à 42% [8], et le record actuel de PCE est de 34,6% [9]. Les TSC peuvent être intégrées dans une configuration à deux terminaux (2T), également appelée monolithique, ou dans une configuration à quatre terminaux (4T). Dans la configuration 2T, la cellule supérieure est fabriquée directement sur la cellule inférieure et reliée par une jonction de recombinaison, formant une connexion optique et électrique en série. Dans la configuration 4T, les cellules supérieure et inférieure sont fabriquées séparément, puis sont couplées optiquement mais séparées électriquement. Étant donné que les cellules supérieure et inférieure sont connectées en série dans la configuration 2T, le courant dans la cellule tandem complète est limité par la sous-cellule dont le courant est le plus faible. Par conséquent, une adaptation du courant entre les deux cellules est nécessaire. Contrairement à la configuration 2T, le courant dans la configuration 4T peut être optimisé pour chaque sous-cellule indépendamment. Toutefois, la configuration 4T nécessite davantage d'étapes de fabrication car les cellules sont fabriquées indépendamment. Dans les cellules tandem 2T, moins de

couches sont impliquées dans le processus car la cellule supérieure est fabriquée directement sur la cellule inférieure. Cela permet de réduire l'absorption parasite et le nombre d'étapes de fabrication. La stabilité, la compatibilité avec une production industrielle et des cellules grande surface et la durabilité sont autant de défis à relever dans le développement de les TSC. Malgré les efforts déployés pour réduire la consommation de matières premières essentielles, les TSC PK/Si en configuration monolithique nécessitent une jonction de recombinaison, généralement à base de TCO riches en indium, qui serait un frein pour l'avenir de la technologie photovoltaïque [10]. Certains travaux ont montré le potentiel du nc-Si:H comme jonction de recombinaison tunnel alternative [11]. Cependant, le dépôt de couches de nc-Si:H présente plusieurs défis, notamment en termes de vitesse de dépôt, de reproductibilité et de stabilité des couches. Les propriétés du nc-Si:H dépendent fortement de sa cristallinité et évoluent au cours de sa croissance. De plus, son dépôt sur des substrats amorphes entraîne une couche d'incubation plus épaisse, ce qui rend son intégration dans les cellules SHJ difficile avec une couche relativement fine (10 à 30 nm) [13]. En outre, la croissance de films de nc-Si:H dopés au bore représente un défi supplémentaire en raison de la nature amorphisante du bore [14]. Ce travail présente une étude complète des propriétés des films de nc-Si:H dopés p déposés avec un équipement industriel dans des conditions pertinentes pour l'industrie. Nous présentons également nos résultats de performance pour souligner le potentiel du nc-Si:H pour l'intégration des cellules solaires SHJ et PK/SHJ.

2. L'INNOVATION ET LA PERTINENCE SCIENTIFIQUES

L'objectif de cette contribution est tout d'abord de présenter les architectures de cellules solaires SHJ et tandem, puis de faire le point sur l'état de l'art en termes d'intégration industriellement viable du nc-Si:H, à la fois en tant que couche collectrice de porteurs dans la SHJ et en tant qu'approche de jonction tunnel (TJ) sans TCO pour le tandem 2T. Nous discuterons ensuite des propriétés du film telles que la cristallinité et la conductivité. Enfin, nous présenterons nos premiers résultats concernant l'utilisation du nc-Si:H comme émetteur arrière dans la jonction SHJ et comme jonction tunnel sans TCO sur deux architectures différentes.

3. METHODOLOGIE

Des couches minces de silicium nanocristallin dopé (20 nm) ont été déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sur du silicium cristallin de type n (c-Si) poli et sur du verre Corning pour la caractérisation des couches. Les épaisseurs et la cristallinité des films ont été obtenues à partir de mesures d'ellipsométrie spectroscopique (SE). La conductivité (σ) a été mesurée à l'aide de la technique de la sonde à 4 points.

Pour l'intégration des cellules SHJ, des empilements (i/n) a-Si:H ont été déposés sur la face avant d'une plaquette de c-Si texturée double face (n), tandis que des empilements (i) a-Si:H / (p) a-SiO_x:H / (p) nc-Si:H ont été déposés sur la face arrière de la cellule. Un empilement (i/p) a-Si:H a été déposé sur la face arrière pour la cellule de référence (Ref). Des couches d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ont ensuite été déposées sur les deux faces des cellules par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Des électrodes en argent ont été sérigraphiées et durcies à 200°C pendant 20 minutes. La durée de vie des porteurs minoritaires des précurseurs des cellules avant et après PVD a été obtenue à partir de mesures de décroissance de la photo conductance à

l'aide d'un Sinton WCT-120, tandis que les paramètres des cellules solaires ont été obtenus à partir de mesures I-V effectuées juste après la sérigraphie dans la ligne Tempo Preto. Les films de nc-Si:H (p) ont été intégrés en tant qu'émetteur en face arrière pour les cellules solaires SHJ.

La jonction tunnel a été intégrée dans des cellules solaires tandem PK/SHJ dans deux architectures différentes :

1. Jonction tunnel à basse température à base de nc-Si:H dans un dispositif tandem à configuration PIN : les couches tunnel nc-Si:H fortement dopées formant la jonction tunnel ont été déposées par PECVD sur une cellule inférieure (bottom cell) SHJ polies sur les deux faces, fonctionnalisées à leur surface avec une monocouche auto-assemblée (SAM) organique à base de carbazole, puis recouvertes d'un absorbeur FACsPbIBr PK déposé par enduction par centrifugation (spin-coating), une technique qui consiste à déposer une solution de la substance du film sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée afin d'obtenir une couche mince. Un empilement de C60/BCP évaporé forme la couche de transport d'électrons (ETL). L'ITO pulvérisé a été utilisé comme électrode supérieure et la grille d'Ag a été évaporée par-dessus. La structure est présentée dans la Fig. 1a. Le dispositif tandem a atteint une efficacité de plus de 12% sur une surface active de 8,49 cm² (Fig. 4).

2. Jonction tunnel à basse température à base de nc-Si:H dans un dispositif tandem en configuration PIN fabriqué avec une cellule inférieure SHJ basée sur une plaquette commerciale entièrement texturée et une cellule supérieure entièrement traitée sous vide. La fabrication de la pérovskite FACsPbIBr à large bande interdite a été réalisée par un processus de dépôt sous vide à trois sources utilisant du FAI, du CsI et un « alliage » mixte Br/I-Pb pré-synthétisé comme précurseurs. Pour le dispositif tandem illustré ci-dessus, un rapport PbBr₂:PbI₂ de 1:8 a été mis en œuvre, conduisant à une bande interdite d'environ 1,68 eV. La couche de transport des trous (TaTm-CS9/TaTm), la couche de transport des électrons (C₆₀/BCP) et la grille d'Ag ont été déposées par dépôt sous vide, et l'électrode supérieure d'ITO a été déposée par dépôt laser pulsé doux (PLD). La structure est présentée dans la Fig. 1b. Cette configuration a permis d'obtenir un rendement supérieur à 16% sur un dispositif tandem de 1 cm², contre 17% pour notre procédé de référence (Fig. 5).

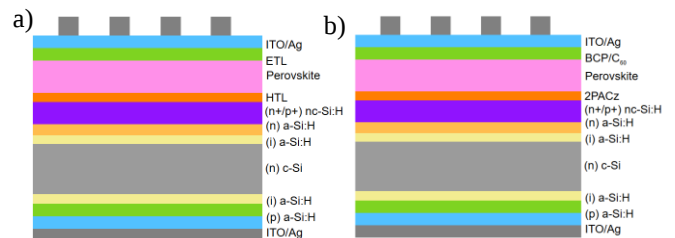


Figure 1: Structure de cellule tandem PK/SHJ pour l'intégration de jonctions tunnel dans a) des plaques polies et b) des plaques texturées.

4. RÉSULTATS

Les films de nc-Si:H de type n et p, d'une épaisseur d'environ 20 nm, présentent une cristallinité de 40% et des conductivités de l'ordre de 0,1 S/cm.

La Fig. 2 montre la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de remplissage (FF) des SHJ avec des couches sélectives nc-Si:H par rapport à la référence SHJ à base de a-Si:H. La V_{oc} des SHJ avec nc-Si:H est inférieure de 0,1 mV à celle de la référence et leur FF est inférieur de 0,4 %_{abs}, avec des résultats comparables à ceux de la référence. Ces résultats témoignent du potentiel du nc-Si:H en tant que couche sélective. Cependant, il

est nécessaire d'optimiser le contact avec le TCO adjacent afin d'améliorer ces résultats.

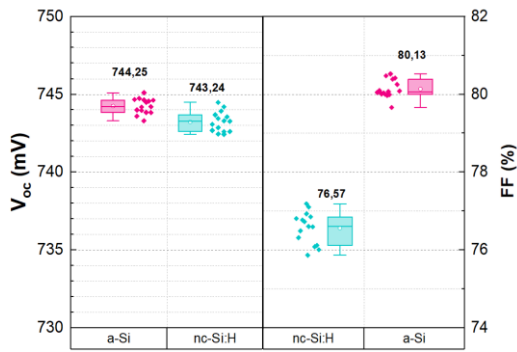


Figure 2: Paramètres de la cellule solaire pour le SHJ utilisant (p) nc-Si:H comme couche sélective par rapport à la référence de (p) a-Si:H. A gauche : V_{oc} . A droite : FF.

En outre, le recuit semble améliorer la passivation, comme le montre l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires, τ (mesures Sinton) (Fig. 3). L'amélioration de la passivation est beaucoup plus importante pour la cellule avec nc-Si:H. L'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires après le recuit pourrait s'expliquer par des changements dans la configuration de la liaison hydrogène [15].

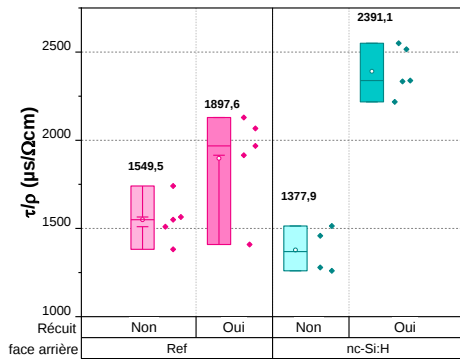


Figure 3: Durée de vie des porteurs minoritaires solaire pour le SHJ utilisant (p) nc-Si:H comme couche sélective par rapport à la référence avant et après du recuit à 200°C.

Comme le montre la Fig. 4, la TRJ seule ne réalise pas un bon contact de trou avec l'absorbeur PK, en revanche, l'ajout de la couche intercalaire SAM entraîne une augmentation de 10,0% de l'efficacité. La forme en S observée autour du V_{oc} (~1800 mV), responsable d'une perte de FF et d'une différence d'efficacité de 7,5% par rapport à la référence ITO RJ, peut être attribuée à une couverture inégale de la SAM sur la surface du TRJ, étant donné que le traitement par spin coating est optimisé pour l'ITO.

Le même TRJ, déposé sur un substrat SHJ texturé (1 cm^2) avec des composants cellulaires supérieurs évaporés, ne présente qu'une perte d'efficacité de 1% par rapport à un RJ ITO, comme le montre la Fig. 5.

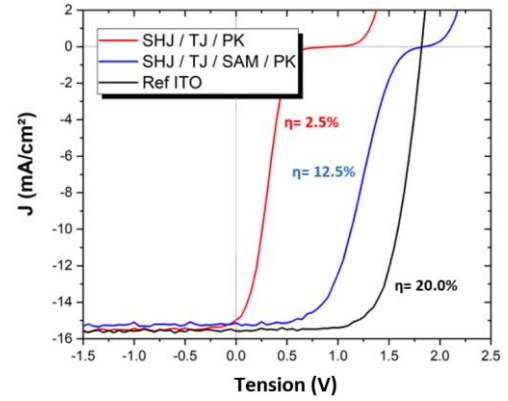


Figure 4: Caractéristiques JV de la jonction tunnel (n+/p+) nc-Si:H comportant le RJ d'un tandem SHJ/PK. Cellule SHJ polie avec la pérovskite directement déposée sur la TRJ (rouge), avec une couche intercalaire SAM entre la TRJ et la PK (bleu) et la cellule de référence avec une RJ ITO.

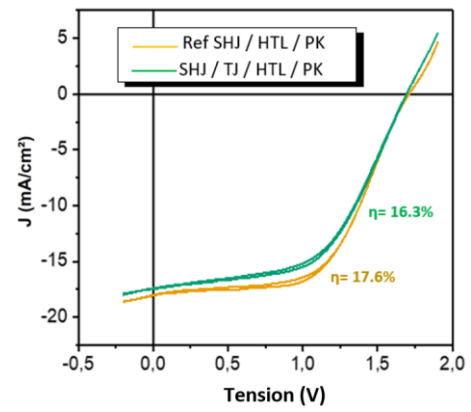


Figure 5: Caractéristiques JV de la jonction tunnel (n+/p+) nc-Si:H comportant le RJ d'un tandem SHJ/PK. Cellule SHJ texturée avec TRJ à base de nc-Si:H (vert) ou avec un RJ de référence (jaune) et cellule supérieure traitée sous vide

La réduction de la forme en S dans la figure 1a pourrait s'expliquer par une meilleure passivation de la SAM, comme le montrent les mesures de photoluminescence et de microscopie électronique à transmission (TEM) (non montrées ici). La dégradation de la pérovskite sur le dispositif PK/TJ s'étend sur toute la couche, par rapport au dispositif PK/SAM/TJ, où la dégradation de la pérovskite est limitée à la surface.

5. CONCLUSIONS

Ce travail a montré le potentiel du silicium nanocristallin en tant que couche sélective pour les hétérojonctions silicium et en tant que jonction tunnel sans TCO pour les cellules solaires tandem PK/SHJ 2T, aussi bien dans la littérature que dans nos résultats. Nous avons développé des couches nanocristallines dopées d'une épaisseur de 20 nm, cultivées dans des conditions industrielles pertinentes, avec des cristallinités d'environ 40 % et des conductivités de 1 S/cm. L'intégration de SHJ avec nc-Si:H comme couche sélective permet d'obtenir un V_{oc} et un FF comparables à ceux de la référence utilisant a-Si:H, et une amélioration de la passivation est observée après recuit, ce qui montre le potentiel de ce matériau dans cette technologie. Concernant l'intégration de cellules en tandem, nous avons montré que la fonctionnalisation de l'interface avec une SAM permet d'améliorer les propriétés électriques du dispositif grâce à une meilleure passivation. En comparant différentes méthodes de dépôt pour la cellule supérieure (top cell), nous avons obtenu un rendement de 16%, comparable à celui de la référence utilisant l'ITO comme jonction de recombinaison. Nos résultats montrent qu'il est nécessaire d'utiliser des méthodes de dépôt de

sous-cellules et de couches supérieures optimisées pour ce nouveau RJ sans TCO afin d'optimiser l'ensemble du dispositif tandem.

6. REMERCIEMENTS

Financé par l'Union européenne. Les points de vue et les opinions exprimés sont toutefois ceux des auteurs et ne reflètent pas nécessairement ceux de l'Union européenne ou de l'AIR. Ni l'Union européenne ni l'autorité de subvention ne peuvent en être tenues pour responsables. Le projet NEXUS a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention n° 101075330. »

7. REFERENCES

- [1] J. Casey, « LONGi unveils heterojunction back-contact cell with record 27.3% conversion efficiency ». Visited January, 2025. (<https://www.pv-tech.org/longi-heterojunction-back-contact-cell-27-3-conversion-efficiency/>)
- [2] M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle and S. W. Glunz, Improving the a-Si:H(p) rear emitter contact of n-type silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 106, 11–16, 2012.
- [3] H. Lin et al., « Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers », *Nat Energy*, vol. 8, no 8, p. 789-799, 2023.
- [4] L. Mazzearella, A. Morales-Vilches, L. Korte, R. Schlatmann, et B. Stannowski, « Versatility of Nanocrystalline Silicon Films: from Thin-Film to Perovskite/c-Si Tandem Solar Cell Applications », *Coatings*, vol. 10, no 8, p. 759, 2020.
- [5] L. Wen et al., « Boron-doped amorphous buffer layer for p-type microcrystalline silicon emitter to prepare efficient silicon heterojunction solar cell », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 278, p. 113216, 2024.
- [6] Y. Li et al., « Flexible silicon solar cells with high power-to-weight ratios », *Nature*, vol. 626, no 7997, Art. no 7997, 2024.
- [7] A. Richter; M. Hermle; S.W. "Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells". *IEEE Journal of Photovoltaics*. 3 (4): 1184–1191, 2013.
- [8] A. D. Vos, « Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 13, no 5, p. 839, 1980.
- [9] Best research cell efficiencies: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cellefficiencies.pdf> (Accessed: January 2025)
- [10] Y. Zhang, M. Kim, L. Wang, P. Verlinden, et B. Hallam, « Design considerations for multi-terawatt scale manufacturing of existing and future photovoltaic technologies: challenges and opportunities related to silver, indium and bismuth consumption », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no 11, p. 5587-5610, 2021.
- [11] Y. Li et al., « Nanocrystalline silicon-oxygen based tunneling recombination junctions in perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 262, p. 112539, 2023
- [12] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévilon, et I. Solomon, « Substrate selectivity in the formation of microcrystalline silicon: Mechanisms and technological consequences », *Applied Physics Letters*, vol. 66, no 26, p. 3609-3611, 1995.
- [13] L. Mazzearella, S. Kimer, B. Stannowski, L. Korte, B. Rech, et R. Schlatmann, « p-type microcrystalline silicon oxide emitter for silicon heterojunction solar cells allowing current densities above 40 mA/cm² », *Applied Physics Letters*, vol. 106, no 2, p. 023902, 2015.
- [14] S. Juneja et S. Kumar, « Effect of Power on Crystallinity and Opto-Electronic Properties of Silicon Thin Films Grown Using VHF PECVD Process », *Silicon*, vol. 13, no 11, p. 3927-3940, 2021.
- [15] C. Song, J. Xu, G. Chen, H. Sun, Y. Liu, W. Li, L. Xu, Z. Ma and K. Chen, « High-conductive nanocrystalline silicon with phosphorous and boron doping », *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 4, p. 1337-1341, 2010.