La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.*

Par Y. Marfaing
(Maître de recherches au C.N.R.S.,
Laboratoire de physique des solides, 92190 Bellevue)

1. Introduction.

Parmi les différents modes de conversion de l'énergie solaire, la conversion photovoltaïque qui fournit directement de l'électricité présente un attrait particulier. Bien que les principes de l'effet photovoltaïque soient élémentaires, sa mise en œuvre requiert des matériaux aux propriétés électroniques particulières, les semi-conducteurs, avec des exigences déterminées relatives à la pureté et à la perfection de ces matériaux.
Conserver ces qualités tout en utilisant des matériaux peu coûteux élaborés à l'aide de procédés bon marché, tel est, pour une bonne part, l'enjeu actuel des recherches en matière de conversion photovoltaïque.
Ces problèmes ont fait récemment l'objet d'analyses détaillées (1), (2) et notre propos sera d'en présenter ici un résumé succinct.
Partant des principes physiques de l'effet photovoltaïque nous déduirons les propriétés requises pour les matériaux et ferons la liste des candidats possibles. La confrontation des performances actuelles avec les objectifs économiques conduira à présenter les recherches de science des matériaux menées actuellement en vue d'atteindre les buts fixés.

2. L'effet photovoltaïque

Deux phénomènes sont mis en jeu :

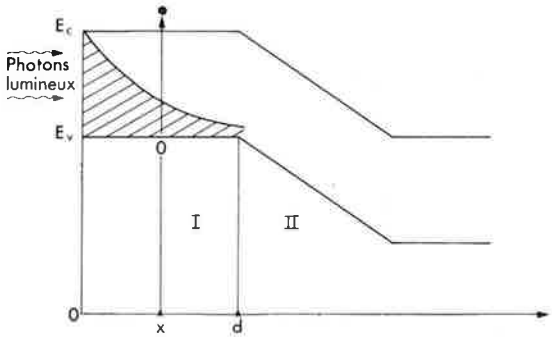
- d'une part l'absorption des photons par transitions d'électrons entre un état électronique fondamental E_v et un état excité E_c (partie I de la figure 1). Pour un semi-conducteur, les états fondamentaux et excités constituent en fait des bandes de niveaux (bandes de valence et de conduction) dont on n'indique que les énergies extrêmes E_v et E_c. Dans ces conditions la probabilité d'absorption est non nulle pour tous les photons d'énergie supérieure à l'intervalle $E_c - E_v = E_g$ ou bande interdite du semi-conducteur. Le résultat de l'absorption est la création de paires électron-trou formées des électrons excités ou relaxés au niveau E_c et des trous positifs (ou vacances d'électrons) excités ou relaxés au niveau E_v. Ainsi l'énergie potentielle interne des paires électron-trou après relaxation est juste l'énergie de bande interdite E_g.

- d'autre part la dissociation des paires électron-trou dans un champ électrique interne. Dans la partie II de la figure 1 ce champ interne est représenté par un gradient des niveaux d'énergie E_c et E_v. Sous l'effet de ce champ électrique les paires électron-trou sont dissociées en particules de charges opposées : un courant électrique circule et une différence de potentiel apparaît aux bornes du système.

Le rendement énergétique de la conversion photovoltaïque peut être apprécié comme suit :

** Conférence présentée aux journées organisées par la Division Chimie du solide et métallurgie les 24 et 25 mars 1977, à Nantes.*

Principe de la convertion photovoltaïque



1) $d \geqslant 1/\alpha$ $\qquad J(x) = J_o \exp(-\alpha x)$

2) $\exp - (\frac{d-x}{L_D}) \approx 1$

$d \leqslant L_D$ $\qquad L_D^2 = D\tau$

$L_D \sim 1/\alpha$

Figure 1. Processus physiques mis en jeu dans l'effet photovoltaïque.

Tout d'abord des pertes sont associées aux processus fondamentaux d'absorption et de relaxation des particules excitées, comme illustré sur la figure 2 pour un semi-conducteur de bande interdite égale à 1,1 eV (silicium). E(hν) représente la distribution spectrale de l'énergie incidente. 23 % de l'énergie incidente totale n'est pas absorbée dans le matériau et 33 % sont perdus durant le processus de relaxation qui ramène l'énergie de chaque photon incident à l'énergie interne E_g des paires électron-trou. Le rendement limite de conversion est donc dans ce cas de 44 %.

Ensuite les électrons (ou trous) accélérés dans le champ électrique interne perdent une partie de leur énergie potentielle. La figure 3 schématise cet effet : l'énergie restant aux bornes du système est ainsi réduite à une valeur $q V_o$ où V_o est la différence de potentiel en circuit ouvert et q la charge de l'électron. Pour le silicium, on a approximativement :

$$\frac{q V_o}{E_g} \simeq 0{,}5$$

Le rendement théorique est ainsi ramené à 22 %. Finalement des postes annexes limitent le rendement pratique à l'intervalle 12-18 %.

En généralisant cette analyse, on obtient la courbe bien connue donnant la variation du rendement théorique en fonction de la bande interdite E_g (Figure 4). Cette courbe délimite le domaine des matériaux intéressants d'après la valeur de la bande interdite. Les principaux sont repérés sur la figure. Cependant des propriétés plus fines doivent aussi être considérées.

Rendement énergétique

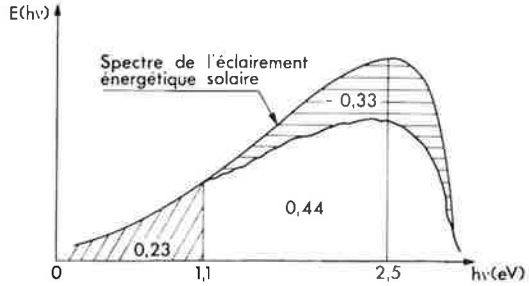
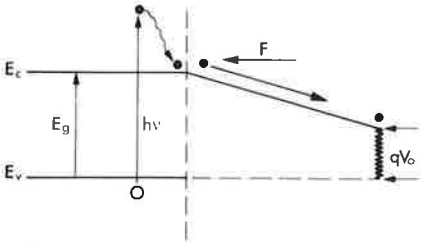


Figure 2. Rendement du transfert d'énergie rayonnante à un système électronique à deux niveaux.



$$\frac{qV_o}{E_g} = 0{,}5$$

$\eta \rightarrow 22\ \% \rightarrow 14\ \%$

Figure 3. Bilan de l'énergie potentielle dans un convertisseur photovoltaïque.

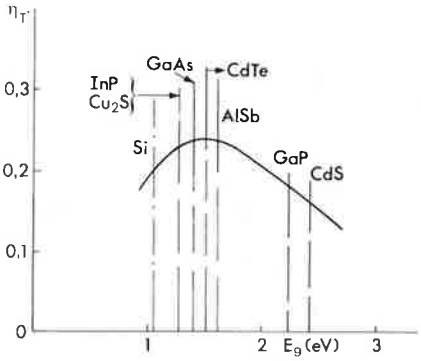


Figure 4. Variations du rendement énergétique théorique en fonction de la longueur de bande interdite.

3. Propriétés des matériaux (3).

Trois propriétés essentielles déterminent l'efficacité du système photovoltaïque.

a) L'absorption optique

Elle est mesurée par le coefficient d'absorption α qui représente le facteur d'atténuation du flux de photons J dans la direction de propagation de la lumière suivant la loi :

$$J(x) = J_o \exp(-\alpha x)$$

Par référence à la figure 1, on voit que la condition d'absorption de la lumière dans la partie I du système est :

$$d > 1/\alpha$$

Cependant α varie en fonction de la longueur d'onde ; la figure 5 représente ces variations pour les matériaux les plus intéressants. Ces courbes permettent de définir une valeur moyenne du coefficient d'absorption $\alpha_m >$ en toute rigueur pondérée d'après la distribution spectrale du flux solaire. Ainsi deux groupes de matériaux peuvent être distingués :

Si, GaP où $\alpha_m \simeq 200\ cm^{-1}$
GaAs, CdTe, InP, Cu_2S où $\alpha_m \simeq 3\ 000\ cm^{-1}$

Ces différences ont pour origine la topographie des bandes d'énergie électronique, à transitions indirectes dans le premier cas, et transitions directes dans le second. On déduit des valeurs précédentes de α_m les valeurs des épaisseurs de matériaux assurant une absorption efficace.

Si, GaP $d_m > 50\ \mu$
CdTe, GaAs, Cu_2S, InP $d_m > 3\ \mu$

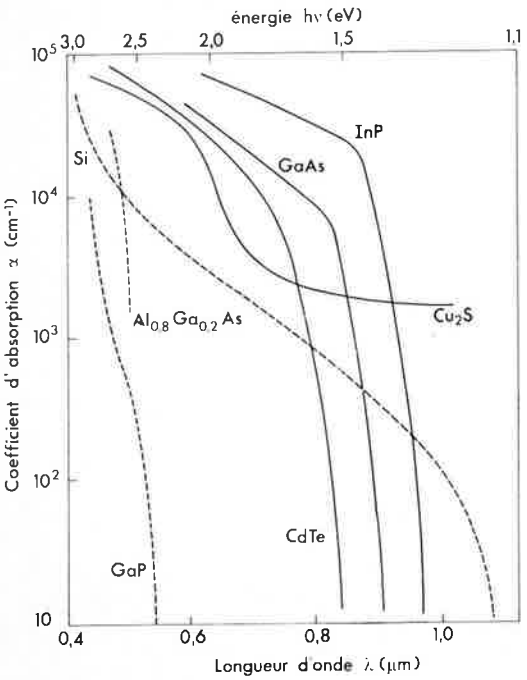


Figure 5. Variations spectrales du coefficient d'absorption optique pour quelques matériaux (tirées de (2)).

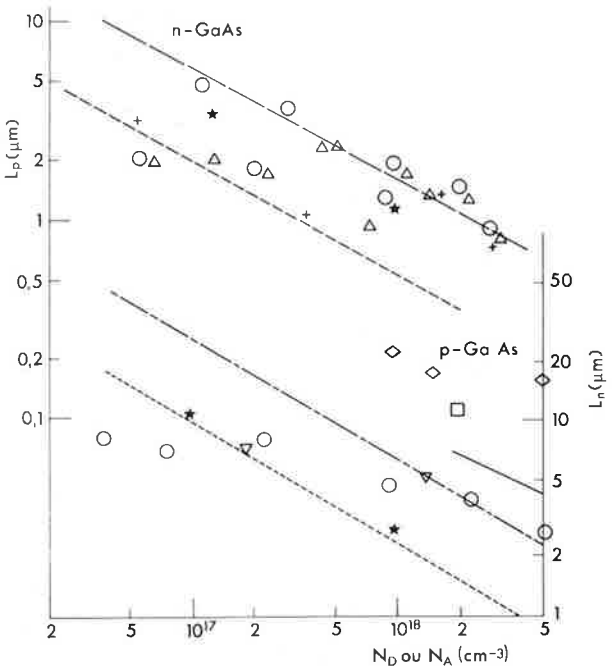


Figure 7. Longueurs de diffusion dans GaAs en fonction du dopage (tirées de (2)).

b) La collecte des paires électron-trou

Les paires créées dans le volume d'épaisseur d_m doivent être collectées par la région à champ interne II (Figure 1) afin d'être dissociées. La condition d'une collecte efficace est :

$$d_m < L_D$$

où L_D est la longueur moyenne de diffusion des paires avant annihilation par recombinaison interne. Comme d_m est liée à α_m, on a donc aussi :

$$L_D > 1/\alpha_m$$

La valeur de L_D dépend fortement de l'état de pureté et de perfection cristalline du matériau. A titre d'exemple les figures 6 et 7 montrent les variations des longueurs de diffusion des électrons (L_n) et des trous (L_p) en fonction de la concentration en impuretés dopantes pour Si et GaAs. On constate que, en deçà d'une concentration en impuretés de l'ordre de quelques 10^{17} cm^{-3} (10 ppm), la condition pour une collecte efficace est bien vérifiée pour ces deux matériaux.

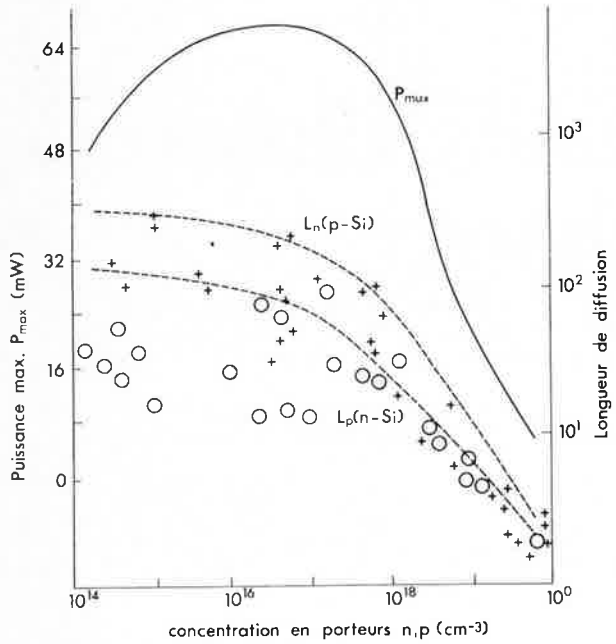


Figure 6. Longueurs de diffusion dans Si en fonction du dopage. Effet sur la puissance maximale produite (4).

c) La barrière de potentiel

C'est la région où est établi le champ interne. Elle est obtenue par différentes voies qui déterminent le type de la «structure» (Figure 8):

● jonction entre deux parties d'un même semi-conducteur à conduction par électrons et trous respectivement (type n et p). C'est la disposition la plus simple, mais que tous les matériaux ne permettent

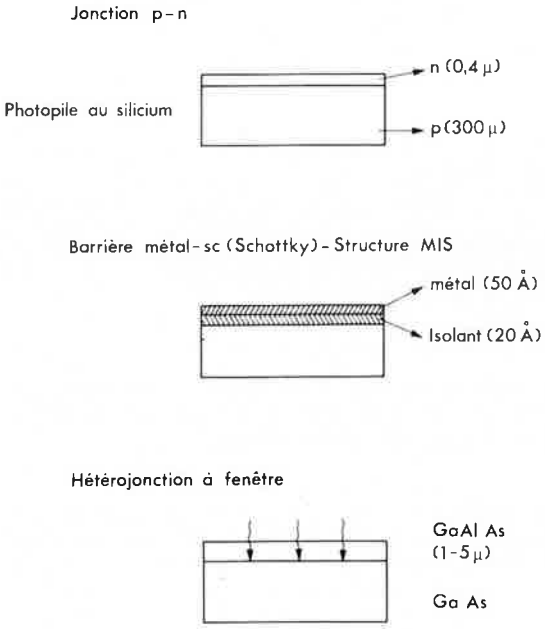


Figure 8. Principaux types de structures photovoltaïques.

pas. De telles jonctions p-n ont été réalisées par dopage superficiel avec Si, (cristallin et amorphe), GaAs, CdTe, InP et $CuInSe_2$.

- hétérojonction entre deux matériaux différents de types de conductivité opposés. Cette disposition est utilisée lorsqu'un matériau photosensible ne possède pas les deux types de conductivité (cas de Cu_2S p employé avec CdSn) ou pour bénéficier de l'effet de fenêtre (la surface, lieu de recombinaison privilégié, est remplacée par un interface entre deux cristaux de maille cristalline voisine) : ainsi sont réalisées les hétérojonctions GaAlAs/GaAs, CdS/InP, CdS/$CuInSe_2$, CdS/CdTe et In_2O_3/Si.
- Contact métal semi-conducteur (barrière de Schottky) avec interposition éventuelle d'une mince couche isolante (structure MIS). Cette position, d'application très générale, présente l'avantage de pouvoir être réalisée sans échauffer le matériau semi-conducteur.

Un panorama des différentes structures réalisées ou photopiles est présenté dans le tableau I qui indique pour chacune le rendement le plus élevé mesuré à ce jour.

Tableau I

Type de cellule	Rendement %
Si Jonction n/p	18
Si Structure MIS	12,5
Si Hétérojonction In_2O_3/Si p	12
Si amorphe Jonction p/n	5,5
GaAs n / GaAlAs p	19
idem + concentration X 10	23
GaAs Structure MIS	15
InP p/ CdS n	15
Cu_2S p/CdS n couches minces	8
$CuInSe_2$ p/CdS n	12
CdTe n/Cu_2Te p couches minces	7,5
CdTe p/CdS n	8
CdTe p/CdTe n	6-7

4. Les objectifs économiques.

Les photopiles au silicium sont actuellement les seuls dispositifs photovoltaïques largement commercialisés à un prix, en panneau, de l'ordre de 10 000 F/m^2 soit, compte tenu du rendement, 100 F par watt crête de puissance fournie. En se basant sur une durée d'amortissement du système de 5 à 10 ans, on déduit un prix de l'énergie de 15 F/kW h. Ce prix assure déjà la compétitivité de certains générateurs autonomes pour régions isolées (relais de télécommunications, balises d'aérodromes et d'installations portuaires etc...). Une extension de ces applications exige une réduction importante du coût actuel des photopiles.
La figure 9, extraite de la référence (2) montre comment le prix des panneaux et le rendement de la conversion déterminent le coût de l'énergie électrique produite, pris ici comme paramètre.

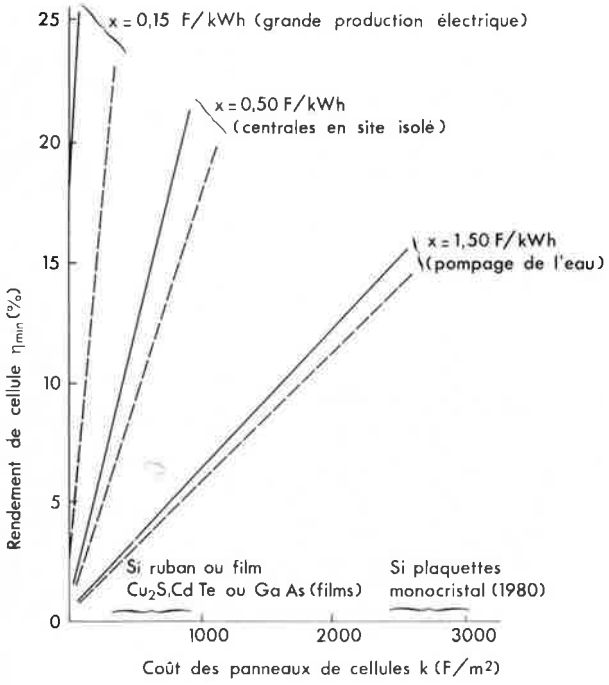
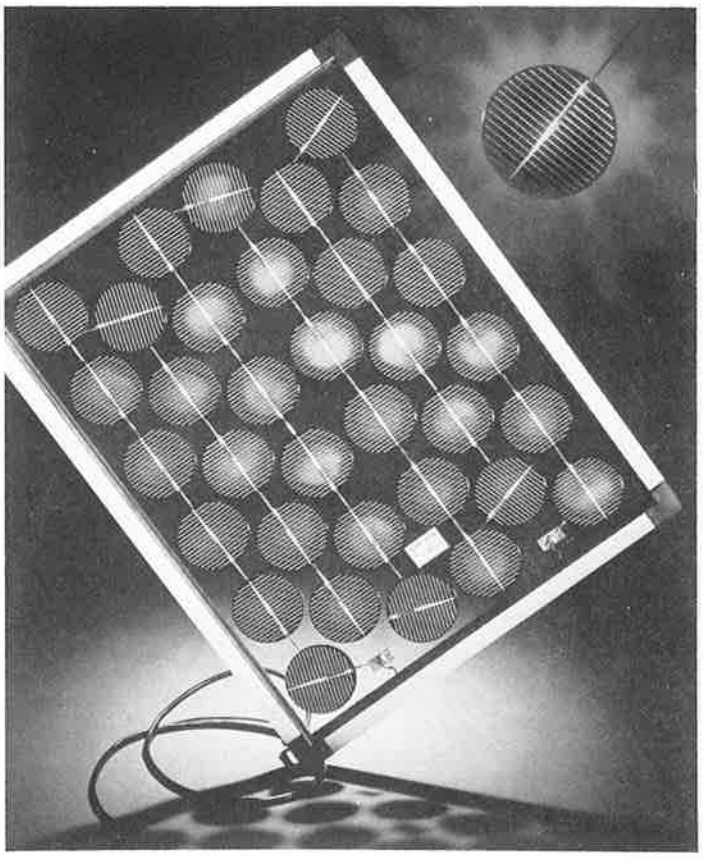


Figure 9. Relation entre le rendement minimum de conversion et le prix des panneaux de photopiles pour assurer un coût donné de l'énergie (—— avec stockage, ––– sans stockage).

Par rapport au prix actuel, une réduction du prix des panneaux d'un facteur 3 à 4 est requise pour satisfaire le premier objectif de pompage de l'eau. Une réduction supplémentaire d'un facteur 5 à 10 sera nécessaire pour envisager la constitution de centrales en site isolé. La production massive d'électricité semble actuellement hors d'atteinte.
L'utilisation des panneaux sous concentration permet de diminuer la surface de photopiles nécessaire pour fournir une puissance donnée.



Vue d'un panneau de photopiles au silicium, module solaire BPX 47 A (fabrication RTC).

On peut ainsi montrer qu'avec un rapport de concentration de 30, le prix de l'énergie pourrait dès maintenant être ramené à 3 F/kW h (2).
L'effort nécessaire de réduction des prix doit porter avant tout sur le matériau.
Les différentes étapes de l'élaboration et de la purification apportent des surcoûts cumulatifs, comme le montre l'exemple du silicium.

Etapes	Coût du matériau F/kg	Coût du matériau F/kW
Si métallurgique (98 %)	2,50	21
$SiHCl_3$ pur (5N)	50	410
Si polycristallin	450	3 700
Si monocristallin	1 200	10 000
Si en tranches de 300 μ	3 000	25 000

L'examen de ce tableau fait apparaître les différentes voies à explorer en vue d'abaisser les prix de revient :

- utilisation d'un matériau de pureté limitée ;
- emploi direct d'un matériau polycristallin ;
- élaboration directe d'un matériau en tranches ou couches minces.

On remarquera que toutes ces voies se rattachent à un chapitre ou un autre de la science des matériaux. Elles sont détaillées ci-dessous.

5. Recherches en science des matériaux.

a) Influence de la pureté du matériau.

Il est intéressant de savoir quelles impuretés peuvent être tolérées dans un matériau tel que le silicium sans que le rendement de conversion en soit trop affecté. Une démarche empirique a consisté à introduire certaines impuretés dans Si pur et à mesurer le rendement des photopiles préparées avec ce matériau. Quelques résultats sont portés dans le tableau II, à titre d'exemple (5).

Tableau II

Impuretés	Performance des cellules par addition ($\times 10^{15}$ cm^{-3})	Performance des cellules % du maximum
Cu	0,3 – 2	95
Au	0,7	90
Ti	0,01 – 1	88
V	0,01 – 0,1	100
Ni	0,01 – 0,1	97
Mg	0,1 – 1	100

On voit ainsi que Ti a un effet particulièrement nocif de même que Au, à un degré moindre. Par contre l'introduction de V et Mg n'affecte pas sensiblement le rendement.
Ces études ont pour but de définir une qualité de Si suffisante pour photopiles et qui pourrait être produite grâce à une purification modérée et donc moins coûteuse.

b) Matériau polycristallin

Le passage au polycristal introduit des défauts supplémentaires, les joints de grains qui peuvent constituer des courts-circuits électriques pour la jonction ou former des zones de recombinaison privilégiée. Si les courts-circuits francs sont rédhibitoires, on peut cependant tenter de définir la grosseur minimale des grains qui limite à une valeur donnée le flux additionnel de recombinaison. La figure 10

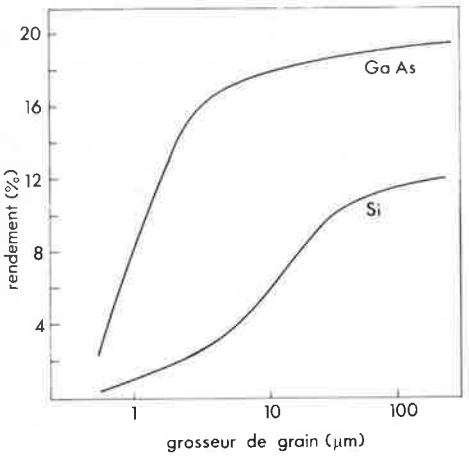


Figure 10. Rendement calculé d'une photopile en fonction de la grosseur de grain du polycristal.

présente les résultats d'un calcul plus complet portant sur deux matériaux Si et GaAs (3). Ces courbes définissent une grosseur critique de grain, qui est proportionnelle à la profondeur moyenne d'absorption ou à la longueur de diffusion.

La réalisation de jonctions p-n par les procédés classiques de diffusion à haute température pose quelques problèmes dans un polycristal en raison de la migration et de la ségrégation préférentielle des impuretés aux joints de grains : des court-circuits et des distorsions du plan de la jonction sont à craindre. C'est pour pallier ces inconvénients que sont parallèlement étudiés les procédés de formation de la barrière de potentiel à basse température : hétérojonction formée par évaporation ou pulvérisation sous vide, contact métal-semiconducteur (cf. 3.c).

c) Elaboration en couches minces

La photopile étant une structure plane, il est avantageux de rechercher des procédés d'élaboration qui fournissent directement le matériau désiré en couche ou lame de grande surface à l'épaisseur voulue. Les procédés à basse température seront plus particulièrement considérés afin de limiter le coût énergétique de l'élaboration.

Un grand nombre de techniques de préparation de couches minces existent, qui peuvent être adaptées à beaucoup de matériaux : évaporation sous vide, pulvérisation sous vide ou réactive, transport chimique en phase vapeur (CVD) etc... L'imagination et l'expérience peuvent ici se donner libre cours, en se soumettant cependant aux critères essentiels : coût (potentiel) faible du procédé, obtention de cristaux de grosseur suffisante, pureté résiduelle acceptable.

Les matériaux tels que GaAs, CdTe, InP, Cu_2S qui peuvent être utilisés sous formes de polycristaux à grains assez fins (cf. figure 10), se prêtent à un grand nombre de ces méthodes.

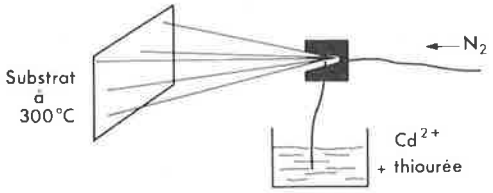
La figure 11 présente à titre d'exemple le schéma de principe de la préparation de couches minces de CdS par pulvérisation chimique

Méthodes nouvelles de dépôt chimique

Pulvérisation chimique (Spray)

Préparation de CdS par réaction entre :

$$CdCl_2 + SC(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2$$



CVD par organométalliques

GaAs	TM Ga / As H_3	700 °C
	TE Ga	
GaAlAs	TM Al	

Figure 11. Préparation de CdS par la méthode de pulvérisation chimique (Spray).

Cette méthode paraît spécialement intéressante en raison de sa simplicité et de la faible température à laquelle la réaction opère.

Pour GaAs, on se tourne actuellement vers la décomposition, vers 700 °C, d'organométalliques du type triméthylgallium et d'arsine (AsH_3).

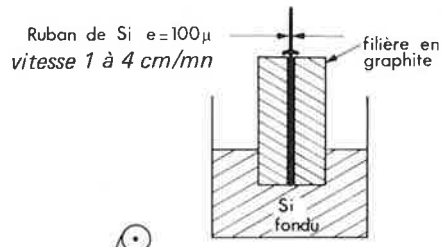
Le silicium amorphe qui, en raison de sa forte absorption optique peut être utilisé en couches minces, est justiciable de méthodes analogues. On emploie actuellement soit la pulvérisation cathodique en plasma d'argon hydrogéné, soit la décomposition du silane (SiH_4) sous champ radiofréquence. Le matériau ainsi obtenu peut être dopé pour former des jonctions p-n, dont l'utilisation en photopiles soulève actuellement un grand intérêt.
Les voies nouvelles d'élaboration du silicium cristallin visent à obtenir un matériau monocristallin ou à gros grains tiré en continu sous forme de rubans ou lame.

La figure 12 schématise deux procédés actuellement à l'étude. Dans le premier (Figure 12 a) on tire un ruban à partir d'un ménisque de silicium liquide formé par capillarité au dessus d'une filière en graphite (6) (EFG : edge-defined film growth). Dans le second (Figure 12) un ruban de graphite vient lécher un piédestal de silicium fondu, à sa partie supérieure, au moyen d'une spire HF (7).

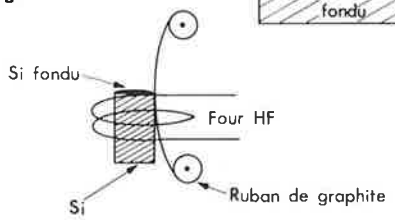
Un procédé d'un genre voisin consiste à mouler du silicium liquide entre deux plaques de graphite puis à découper le polycristal formé (8).

Métallurgie du silicium

Tirage en rubans monocristallins



Trempage



Si polycristallin

Moulage avec cristallisation dirigée

Si amorphe

Décomposition de SiH_4 par une décharge HF
Pulvérisation dans un plasma Ar - H_2

Figure 12. Procédés nouveaux de tirage de silicium a. en rubans, b. par trempage.

6. Conclusion

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire met en œuvre un effet physique simple dans des matériaux aux propriétés particulières. Si l'effort de recherche sur le plan de la physique du phénomène paraît, pour l'instant, devoir être limité, des études nombreuses restent à faire sur la préparation, la caractérisation et la mise en forme des matériaux.

Bien qu'il s'agisse de semi-conducteurs et, pour une grande part, du silicium, la démarche n'est plus celle de la microélectronique. Les objectifs visés sont : technologie simple, compromis entre performance et coût, production en grandes surfaces. Pour cette macroélectronique, les chimistes, et particulièrement ceux du solide, ont un rôle important à jouer : ils peuvent apporter des solutions neuves et simples à la fois, aux problèmes de purification et de préparation, voire promouvoir l'essai de nouveaux matériaux.

Pour les dix années à venir l'effort majeur semble cependant devoir se concentrer sur les formules déjà éprouvées :

- silicium sous toutes ses formes, et notamment les plus prometteuses : ruban, polycristal, amorphe
- GaAs, dont le rendement est élevé et qui peut être utilisé sous forte concentration
- Cu_2S, CdTe, InP préparés en couches minces de grandes surfaces, par un procédé économique, par exemple de type entièrement chimique et conservant un rendement voisin de 10 %.

Par l'une ou l'autre de ces voies, le coût des panneaux pourrait être ramené à 10 000 F/kW et le prix de l'énergie à 1 F/kW h environ.
Ces coûts sont comparables à ceux auxquels conduisent les systèmes thermodynamiques de conversion de l'énergie solaire. Par rapport à ces derniers le désavantage des générateurs photovoltaïques est la difficulté de stocker de grosses quantités d'électricité. C'est un problème de taille, dont la solution, là encore, attend beaucoup de chimistes.

Bibliographie

(1) M. Rodot. Les matériaux pour photopiles. *Acta Electronica (1975)* **18**, 345.
(2) M. Rodot, M. Barbé et J. Dixmier. Les matériaux pour photopiles solaires. *Revue de physique appliquée.* A paraître en 1977.
(3) Pour plus de détails voir, par exemple, H.J. Hovel : Solar Cells in Semiconductors and Semimetals. Vol. 11. (éd. R.K. Willardson, A.C. Beer. Acad. Press 1975).
(4) P.A. Iles, S.I. Soclof. Effect of impurity doping concentration on solar cell output. Proc. 11th IEEE Photovoltaïc Spec. Conference Phoenix (1975).
(5) G.F. Wakefield, P.D. Maycock, T.L. Chu. Influence of impurities on silicon solar cell performance. Proc. 11th IEEE Photovoltaïc Spec. Conference Phoenix (1975).
(6) K.V. Ravi, R. Gonsiorawski, F.V. Wald, C.V. Hari Rao, J.C.T. Mo and R.O. Bell. An analysis of fonction influencing the efficiency of EFG silicon ribbon solar cells. Proc. 12th IEEE Photovoltaïc Spec. Conf. Baton rouge (1976).
(7) C. Belouet, J.J. Brissot, R. Martres. Croissance de couches de Si polycristallines sur substrats en carbone pour applications aux cellules solaires. Intern. Coll. on Solar Electricity. Toulouse (1976).
(8) A.D. Haigh. Developments in polycristalline Si solar cells and a novel form of printed contact. Intern. Colloq. Solar Electricity. Toulouse (1976).