



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONES: 224281/23459
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392 - I

SMR/112 - 19

IV^o SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(10 - 21 septembre 1984)

LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAIQUES:
FILIERES DE RECHERCHE - NOUVELLES REALISATIONS

M. CADENE
Laboratoire d'Infrarouge
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc
Place Eugène Bataillon
34060 Montpellier
France

*Les Cellules solaires photovoltaïques:
Filières de recherche - Nouvelles réalisations*

par

*M. CADENE
Groupe de Dynamique des Phases Condensées
(L.A. 233)
U. S. T. L.
Place E. Bataillon
34060 MONTPELLIER Cedex*

Le premier stade de développement des photopiles a abouti à leur application spatiale pour l'alimentation en électricité des satellites à partir de l'énergie solaire. Aucune notion de coût n'intervenait dans leur réalisation, seul leur rendement, pour un poids minimum, primait.

Depuis quelques années, leur utilisation se généralise dans le cadre de la production d'électricité en usage terrestre pour les zones isolées. Un marché existe déjà, il peut se développer de façon très importante si un abaissement des coûts survient dans les prochaines années.

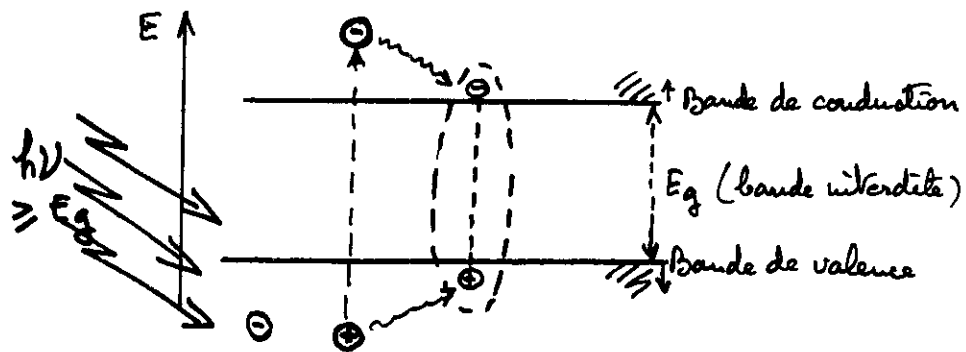
Le générateur photovoltaïque peut s'adapter à la production diversifiée d'électricité dans une large gamme de puissances. De quelques dizaines de watts crête à plusieurs mégawatts, de la production décentralisée d'électricité de nombreux systèmes disséminés à la centrale de puissance centralisée, tous les projets deviennent progressivement réalité.

Si la filière Silicium monocristallin est encore la seule vraiment industrialisée, elle est en pleine mutation, quant à l'élaboration du matériau, par la fabrication de silicium semi-cristallin, le tirage de rubans parallèlement à celui du lingot, la recherche d'un silicium de pureté "solaire", que personne n'a encore parfaitement défini, mais aussi, quant à l'élaboration de la cellule, par l'utilisation de nouvelles méthodes de formation de la jonction ou de mise en place des contacts.

De nouvelles filières, liées au x critères généraux de choix des matériaux absorbants de rayonnement solaire (largeur de bande interdite E_g , absorptivité, aptitude au dopage, stabilité, disponibilité du matériau de base, coût du procédé de fabrication) se développent rapidement. Elles pourraient se différencier par un critère du type "rendement x stabilité / coût". Il s'agit essentiellement des structures photovoltaïques CdS/Cu_2S , $CdS/CdTe$ et Silicium amorphe hydrogéné. Actuellement il est toujours très difficile de déterminer celle qui l'emportera à moyen ou long terme.

Après un bref rappel du principe de l'effet photovoltaïque dans un dispositif à base de semi-conducteurs et présentant une hétérogénéité de dopage, nous distinguerons deux grands types de filières : les filières sans concentration et les filières avec concentration C ($100 < C < 2000$). Certains matériaux ou systèmes se révèlent plus compétitifs s'ils sont utilisés suivant cette dernière voie, par exemple lorsque le coût du matériau est très élevé (type arsénure de gallium) ou lorsque la conception du système exige une orientation permanente vers le soleil (cellules multicolores à miroir dichroïque).

ROLE ABSORBEUR de PHOTONS EMETTEUR de PAIRES $e^- - h^+$



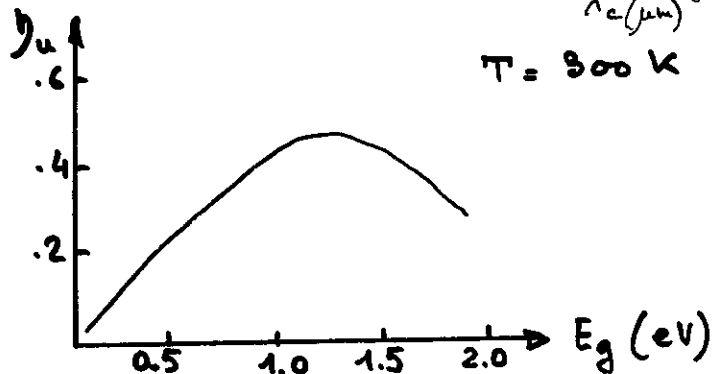
Rendement théorique:

$$\eta_u = \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} \Phi_0(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_0(\lambda) \left(\frac{hc}{\lambda} \right) d\lambda} = \eta_u(E_g)$$

} spectre solaire

$$\frac{hc}{\lambda_c(\mu\text{m})} = E_g(\text{eV})$$

$T = 300 \text{ K}$



Influence de E_g sur le rendement théorique

CAUSES d'abaissement du Rendement

PROCESSUS

a) ABSORPTION DES
PHOTONS INCIDENTS

PERTES par

- Réflexion surface ①
- Absorption inactive des photons $h\nu < E_g$ ②
- Excès d'énergie $h\nu - E_g$ des photons ③

b) COLLECTION des
paires $e^- - \text{trous}$

- Recombinaison ④
- Facteur de tension ⑤
 $\frac{qV_{co}}{E_g}$
- Facteur de courbe ⑥
 $F_c = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{co}}$

c) Transfert de l'énergie
au circuit électrique
extérieur

- Résistance série ⑦

TABLEAU I

Propriétés à 300 K des matériaux pour photopiles solaires.

matériau	structure (1)	paramètre de réseau a (Å) (1)	coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ deg ⁻¹)	largeur de bande interdite E _g (eV)	affinité électronique (eV) (3)	conductivité (cm ⁻¹ · V ⁻¹ · s ⁻¹)
Si	D	5,431	2,33	1,11 (i)	4,01	électrons 1 350 trous 480
InP	BZ	5,869	4,8	1,27 (d)	4,38	4 500 100
GaAs	BZ	5,654	5,8	1,43 (d)	4,07	8 000 300
GaP	BZ	5,451	5,3	2,25 (i)	4,3	300 150
AlAs	BZ	5,661	6,2	2,15 (i)		280
GeTe	BZ	5,477		1,44 (d)	4,28	700 65
GeSe	H	4,3	4,8	1,7 (d)	4,95	600
ZnTe	BZ	6,103	8,2	2,26 (d)	3,5	130
ZnSe	BZ	5,667	7,0	2,67 (d)	4,09	530
CdS	H	4,14	4,0	2,42 (d)	4,5	340
Cu ₂ S	Ch	(1)		1,21	4,25	24
CdSiAs ₂	C	5,884 (1,849)		1,55 (d)		500
ZnSiP ₂	C	5,400 (1,933)		2,2 (d)		100
CuInSe ₂	C	5,78 (2,00)		1,0 (d)		320 10
CuGaSe ₂	C	5,61 (1,96)		1,7 (d)		20
CuInS ₂	C	5,52 (2,00)		1,5 (d)		200 15
GaSe	L			1,97 (i)		

(1) D = diamant, BZ = blende de zinc, L = structure lamellaire.
H = hexagonal (le paramètre à comparer avec celui des cristaux blende de zinc pour l'épissure sur plan (111) est a/√3).
Ch = chalcocite : orthorhombique, a = 11,86 Å, b = 27,32 Å, c = 12,48 Å.
C = chalcopryite (on donne entre parenthèses le rapport c/a).

Fig. 1. Etapes de fabrication d'une cellule Silicium monocristallin (procédé industriel actuel, 1983)

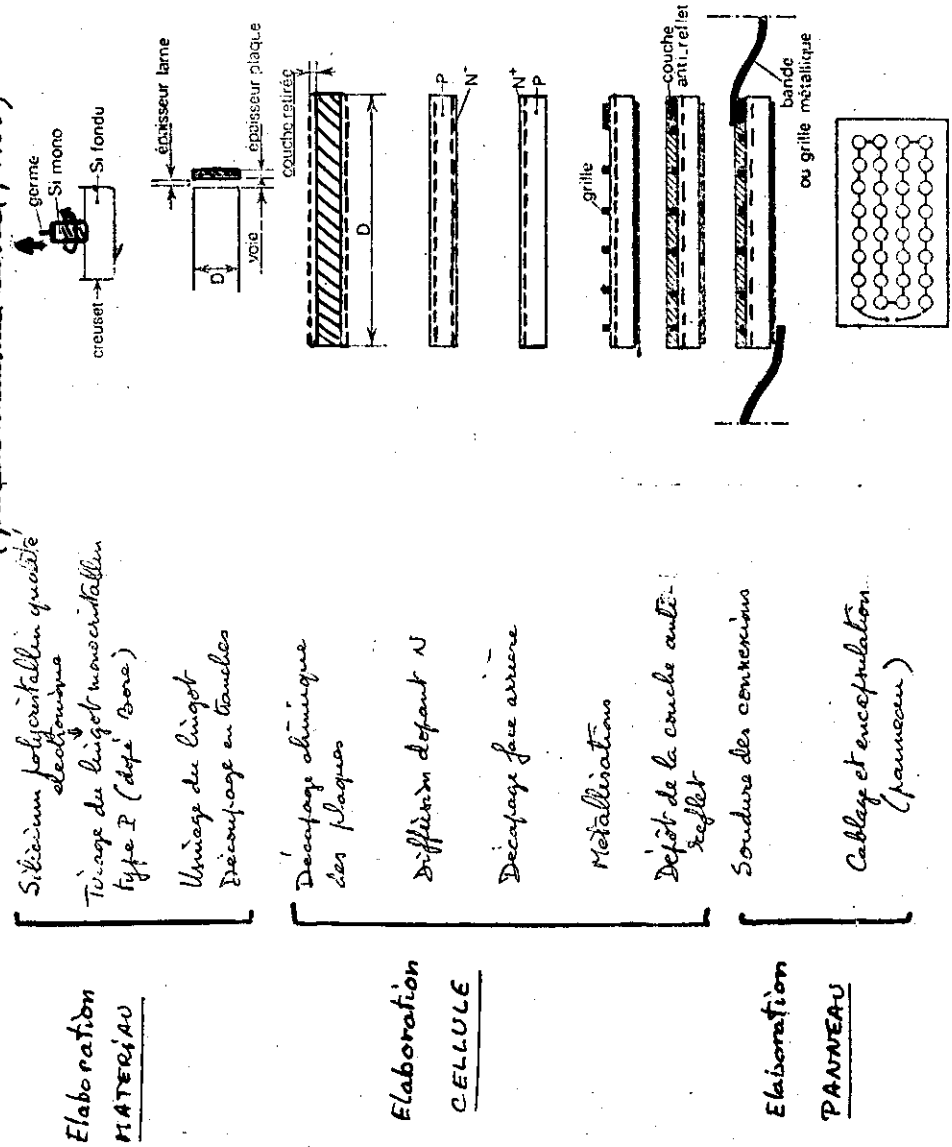
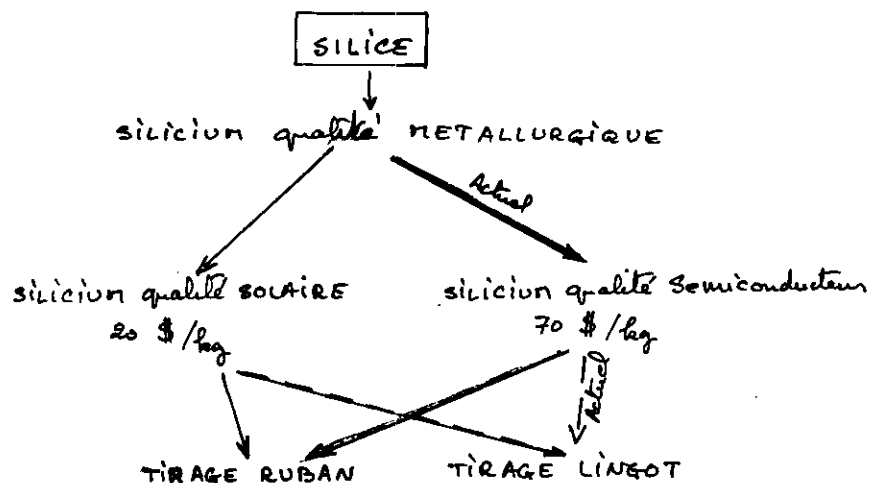


Fig. 2 Elaboration du matériau Silicium
Nouvelles approches



→ Au niveau de l'élaboration du matériau :

La réduction du coût de fabrication des cellules Silicium passe par :

- l'utilisation d'un silicium polycristallin de pureté solaire
- le tirage direct de ruban

TABLÉAU I

④ les filières sans concentration

I. La FILIÈRE SILICIUM

I.1 Blocs massifs de Silicium

- monocristallin

Tirage CZOCHRAKSKI → cylindre
croissance HEM → parallèle.

rendement %
(AM1,5, 100 mW/cm²
25°C)

épaisseur
cellule
350 µm
12,6 % sur S=45 cm² 100 µm

- Semi-cristallin

moulage de monocristallin (SETUX) { 12 à 16 % (labo)
10 % (parcours)
lingot Si polyer. qualité solaire (SOLAREX) → 8 % (parcours)
cellule 10 x 15 cm

I.2. Produits plats

1.2.1. Substrats

- rubans (Nobel Type) → monoer. imparfait

6 à 10 %
250 µm
vit. de croissance 5 cm/min

- ruban dendritique (WEP) : mono. Westinghouse
passive à l'Hydrogène

13,5 %
200 µm
vit. de croissance 3 cm/min

1.2.2. Supports

- ruban de Si sur ruban de C par capillarité (LEP)

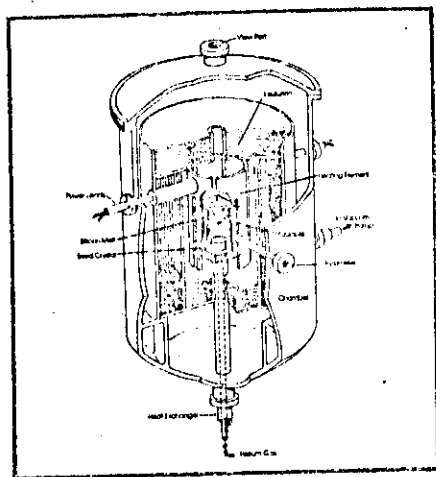
6 à 7 %
300 µm
10 % (dépôt de C)

- ruban de Si sur molybdène par CVD. Recristallisation laser (v monoer.)

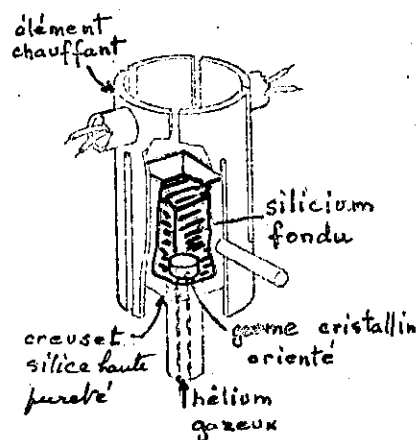
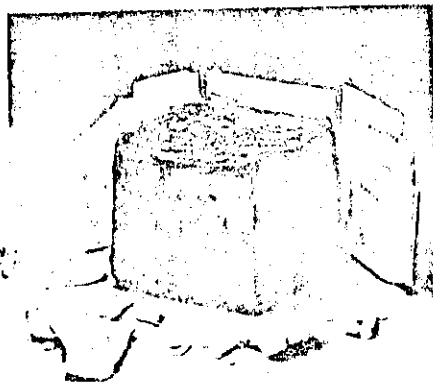
7 %

Fig. 3a

Elaboration de Silicium multicristallin
par la méthode HEM (heat exchanger
method)



HEM Furnace



Sciage au diamant →
lames de $c \approx 100 \mu\text{m}$
(perte $170 \mu\text{m}$)

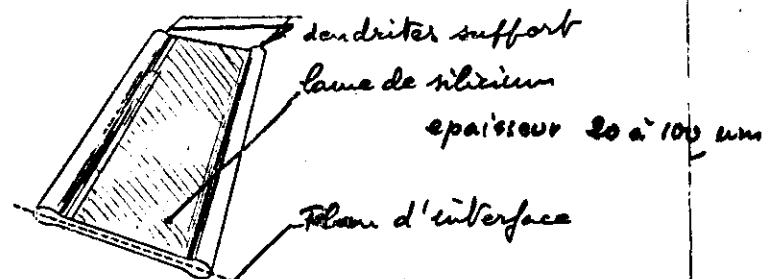
Lingot de 50 kg, $S = 32 \text{ cm}^2$
(Grains cristallins colonnaires orientés
de grande dimension):

$$\Rightarrow b = 12,62 \text{ sur } S = 45 \text{ cm}^2$$

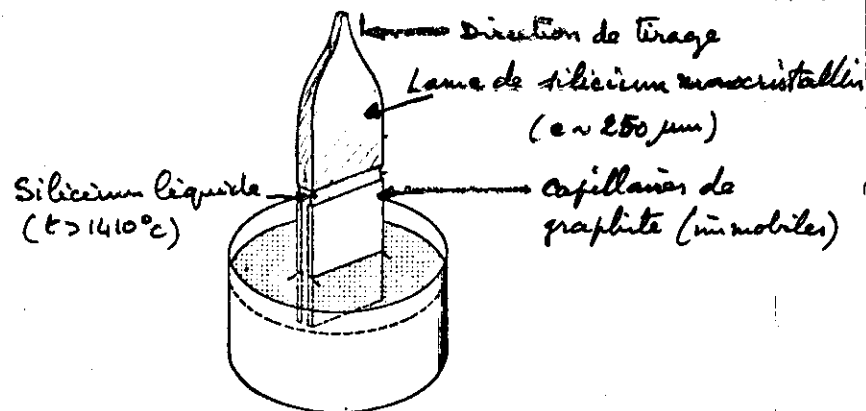
Fig. 3b

Produits plats
• auto-suffisants

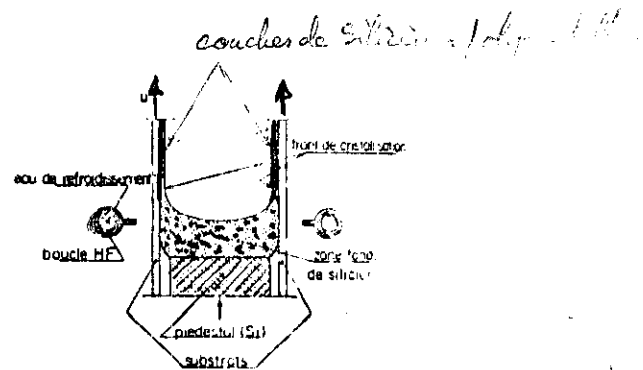
a) Croissance dendritique



Vitesse 1 à 4 cm/min

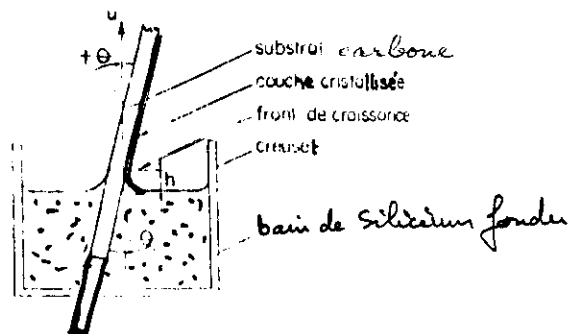


b) Tirage par action capillaire (I.B.M.
Mobil Tyco). Vitesse de tirage 5 cm/min



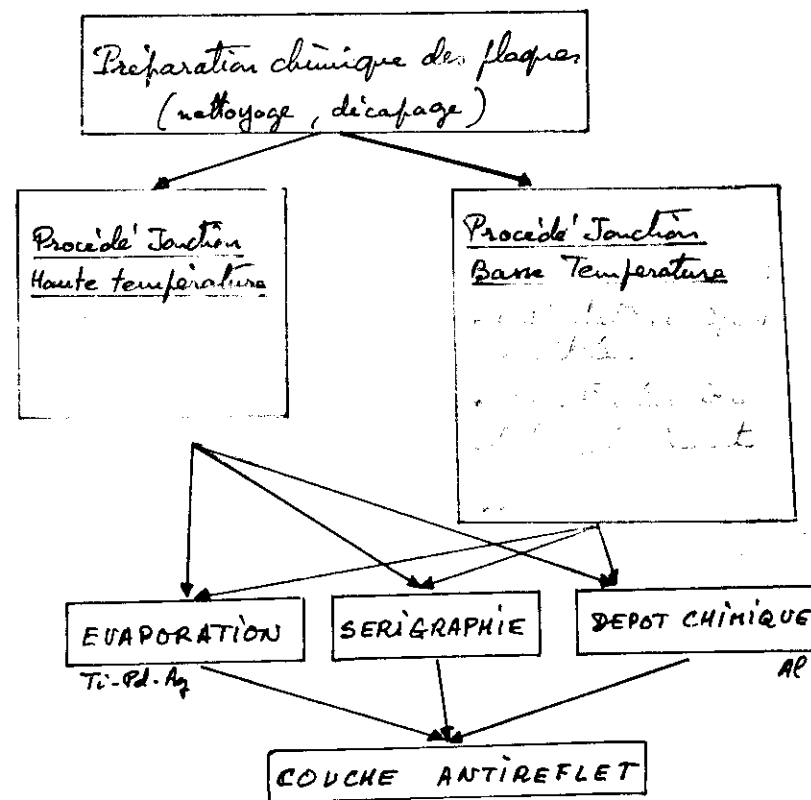
1) Principe du tirage par action capillaire.

2) Principe de la méthode dite du retrait (dépôt par entraînement et cristallisation d'un film liquide)



(L.E.P.). Vitesse de tirage
6 cm/min. e de 50 à 100 μ m

Fig. 4 Elaboration cellule Silicium
Différentes voies (actuelles et de recherche)



Réalisations nouvelles :

- Si mono. CZ. + evap. H. SB + laser YAG + EVAP. $\Rightarrow \eta = 14\%$
- Si mono. CZ + IMPL. ION. + Laser + EVAP. $\Rightarrow \eta = 16\%$
- Si mono CZ + Phosphore diffusion source paste + contacts et antireflet par sérigraphie $\Rightarrow \eta = 12,5\%$

B Matériaux alternatifs

Couches minces

- CdS / Cu_2S
- évaporation thermique
- pulvérisation chimique réactive (SPRAY)

Rendement

10% (labo) $\left\{ \begin{array}{l} 22 \text{ mA/cm}^2 \\ 0,58 \text{ V} \end{array} \right\}$
 8% (panneau NUKEM)
 7% (labo)
 3,5% (panneau) !!

- a-Si:H - décomposition plasma de SiH_4 ou de $SiH_4 + CH_4 \rightarrow$

Meilleures réalisations actuelles (1984)

- Hétérojonction a-Si:H / a-Si:H

N.B. : épaisseur totale cellule : 0,6 μ m
= $\frac{1}{500}$ de celle d'une cellule au Si monocristallin
temp. de fabrication de cellule $\approx 200 - 300^\circ\text{C}$

• Cellule bicouche

a-Si / poly-Si

$n\text{-Si} // n\text{-a-Si} // p\text{-poly-Si} // Al$

$$E_g(a\text{-Si}) = 1,75 \text{ eV}$$

$$E_g(p\text{-poly-Si}) = 1,1 \text{ eV}$$

13

Dopage p par B_2H_6
 Dopage n par PH_3

9,33% sur $0,03 \text{ cm}^2$ $\left\{ \begin{array}{l} 880 \text{ mW} \\ 15,9 \text{ mA/cm}^2 \\ 0,67 \end{array} \right\}$

8,25% sur $10 \times 10 \text{ cm}^2$

12,53% sur $0,46 \text{ cm}^2$ $\left\{ \begin{array}{l} 1325 \text{ mW} \\ 16,2 \text{ mA/cm}^2 \\ 0,664 \end{array} \right\}$

14

Fabrication de Cu_2S par réaction d'échange d'ions



- voie sèche : évaporation thermique $CuCl$ + recuit à 200°C
- voie humide : trempage dans solution acide de $CuCl$ à 90°C

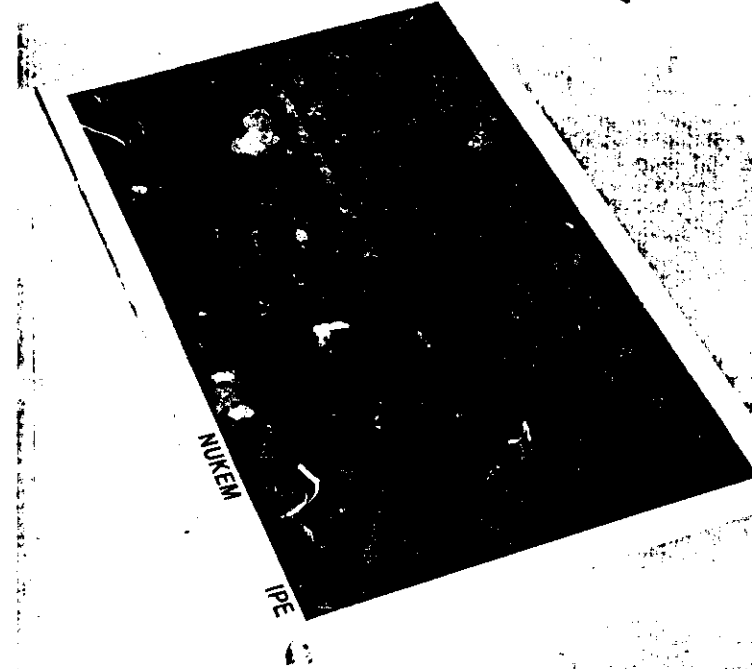
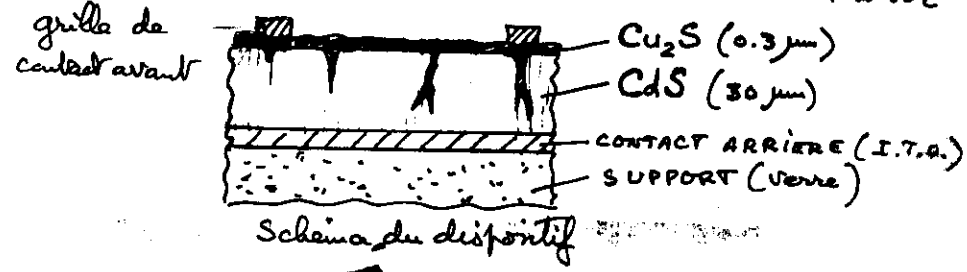


Fig. 5 Panneau CdS / Cu_2S obtenu à partir de CdS évaporé thermiquement. (NUKEM)

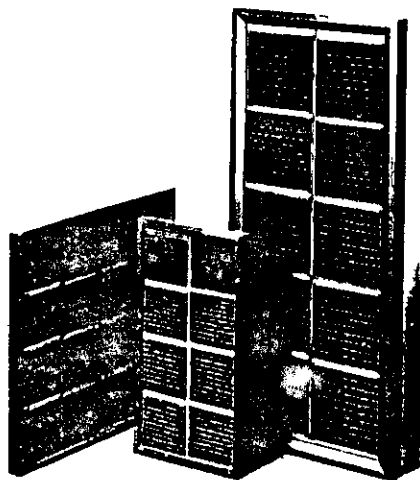


Fig. 6
Modules de cellules solaires
 $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$

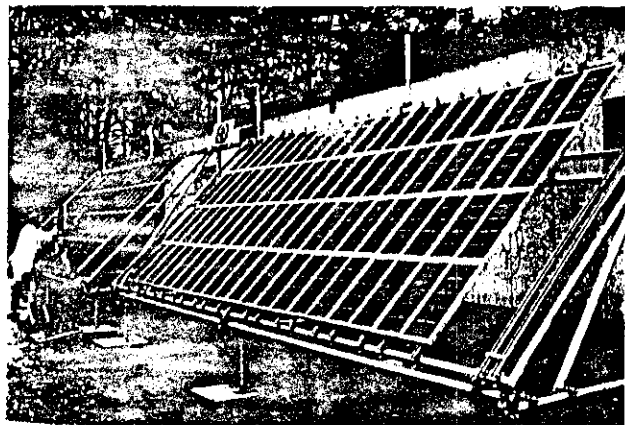
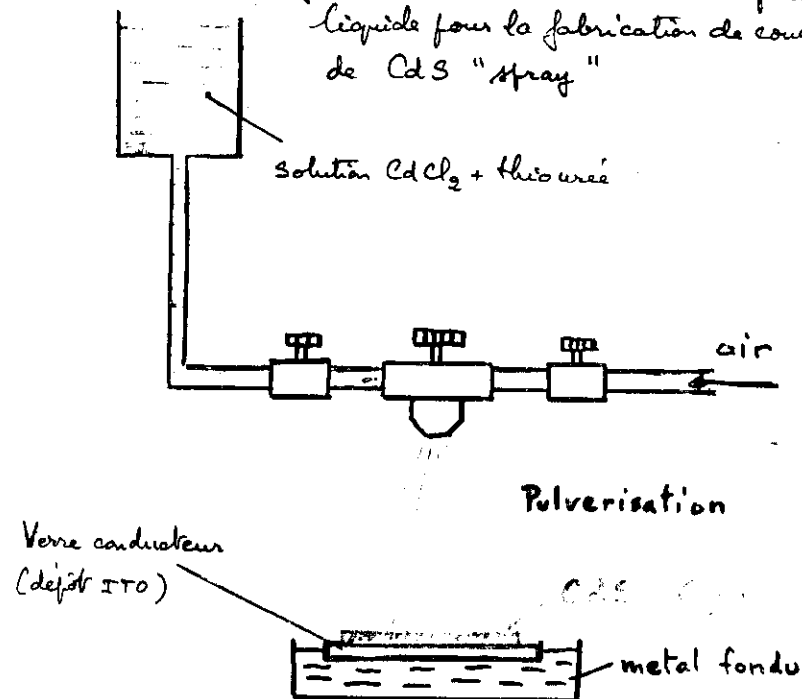
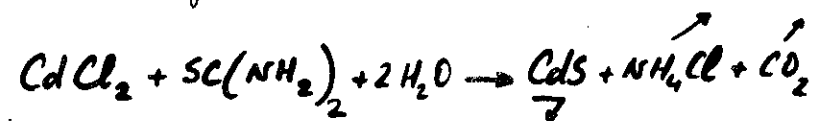


Fig. 7 Générateur à base de cellules solaires $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$
évaporées de 500 watts crête (Nukem, HANAU, RFA)

Fig. 8 : Dispositif de pulvérisation réactive en phase
liquide pour la fabrication de couches
de CdS "spray"



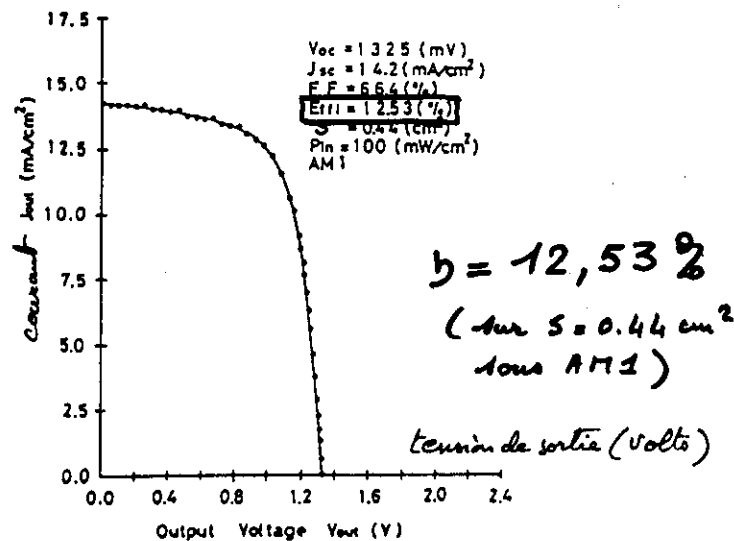
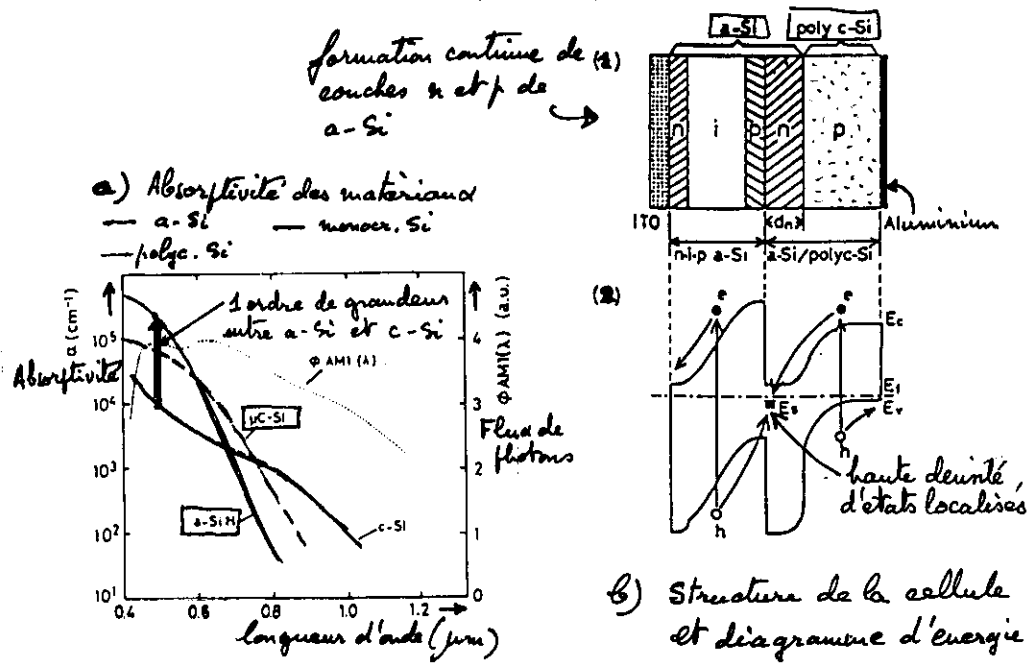
Reaction chimique :



$$T_{\text{support}} \approx 400^\circ\text{C}$$

$$\text{Cd}^{++}/\text{S}^{--} \approx 1$$

17
Fig. 9 Cellule "TANDEM" a-Si — a-Si-polycrystallin
(bicolore)



c) Caractéristique courant-tension de la cellule

18

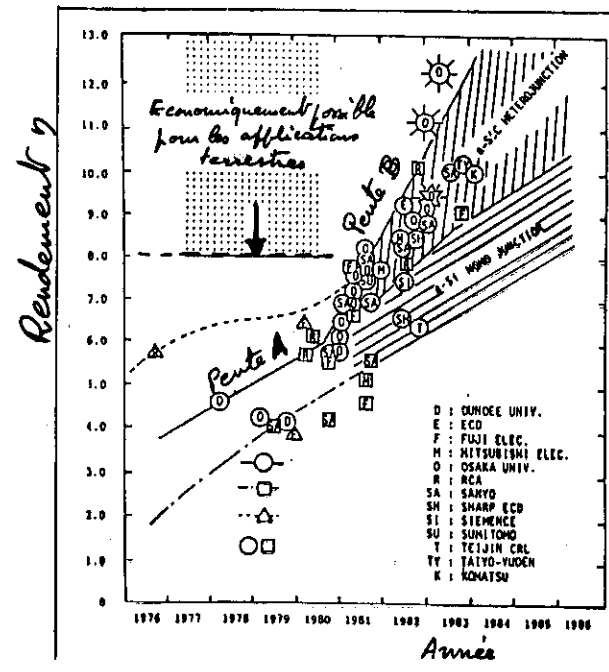


Fig. 10 Evolution du rendement de conversion des cellules au Silicium amorphe []

→ accélération de l'↑ de η autour de 1980-1987 correspond à l'élaboration d'hétérojonctions avec a-SiC:H et a-SiGe:H

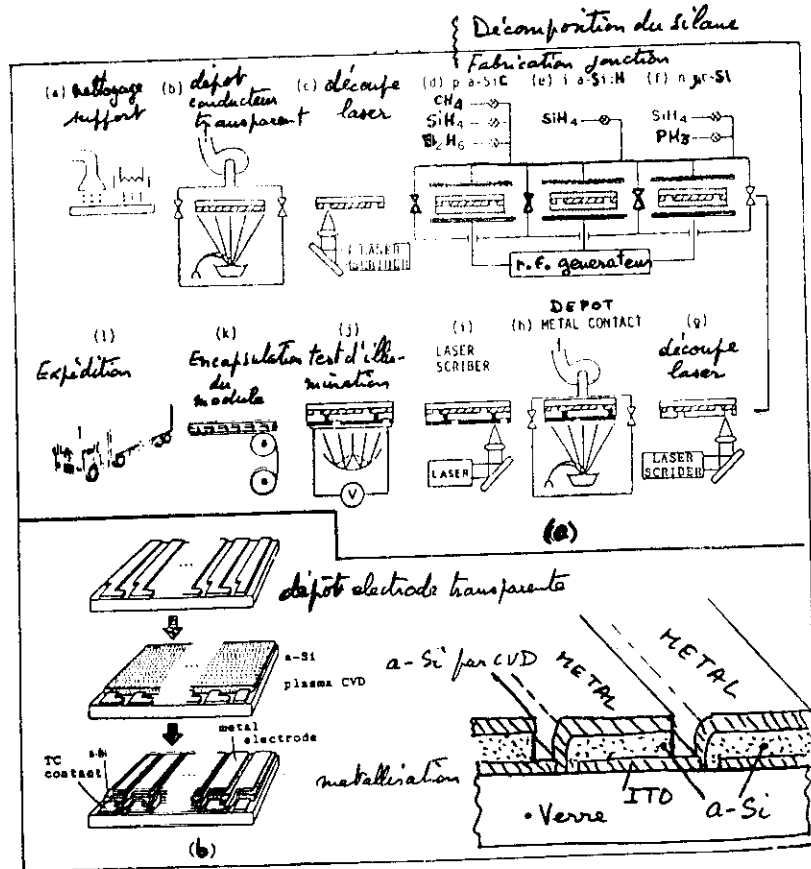


Fig. 11 Chaîne de production de masse de cellules solaires au silicium amorphe [HATAKAWA, 1983]
 (a) chaîne de fabrication de panneaux de cellules a-SiC-a-Si (hétérojonction)
 (b) Technologie intégrée : localisation des cellules et interconnexions (techno. circuits intégrés avec masque)

Fig. 12 Applications des cellules solaires au a-Si (1983)

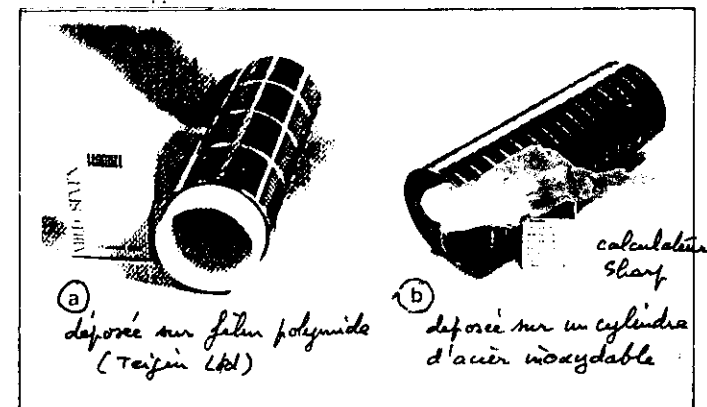
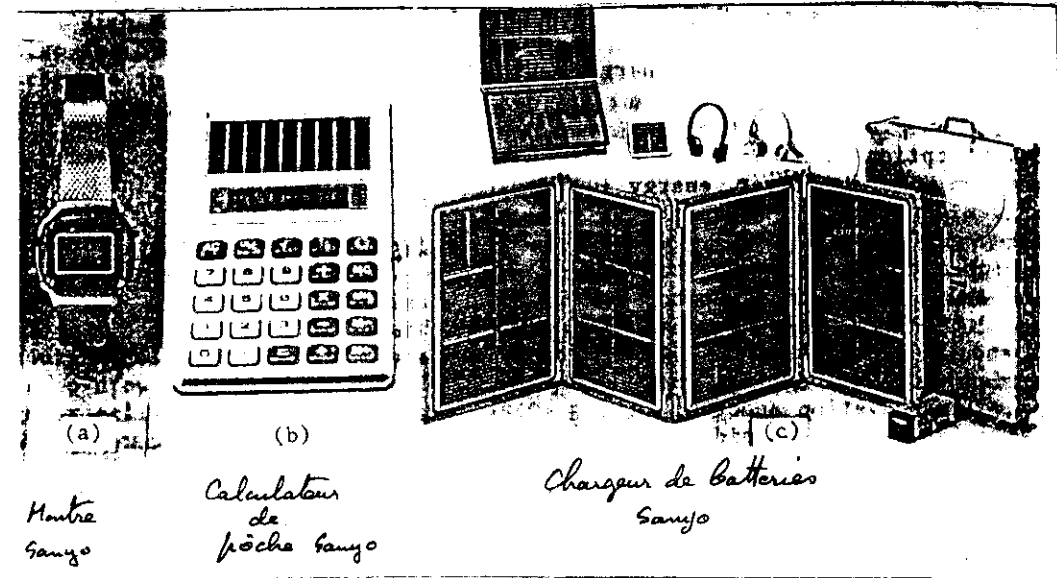


Fig. 13 Cellules solaires flexibles au a-Si (Octobre 1983)

Filière CdS/CdTe

CdTe	1,44 eV
CdS	2,40 eV

Plus haut rendement à ce jour (début 1984) d'une structure couches minces

verre - p CdTe film (5-10 μm) - n CdS film (25 μm)

{ (Ag + In) = électrode \ominus
(grille Ag + électrode C avec Cu) = électrode \oplus

sur 0,78 cm^2 , sous éclair⁺ AM 1,5 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

$$\left. \begin{array}{l} V_{oc} = 0,753 \text{ Volts} \\ I_{sc} = 27,8 \text{ mA/cm}^2 \\ FF = 0,606 \end{array} \right\} \eta = 12,78 \%$$

sur module de $30 \times 30 \text{ cm}^2$
 $V_{oc} = 20,6 \text{ volts}$ $\eta = 8,5 \%$

Très bonne stabilité

Autres filières de recherche :

à partir des matériaux ABSORBEURS :	{	Cu In Se ₂	$E_g = 1,0 \text{ eV (d)}$
		In P	$E_g = 1,27 \text{ eV (d)}$
		CdSe	$E_g = 1,7 \text{ eV (d)}$
		...	



Fig. 14 Vue d'un panneau de cellules CdS/CdTe
 $S = 30 \times 30 \text{ cm}^2$

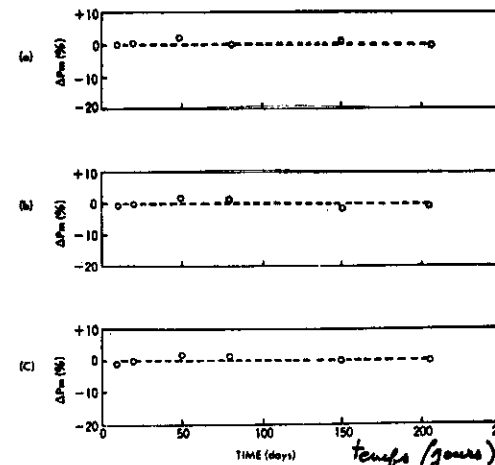


Fig. 15 Stabilité des cellules dans le temps. CdS/CdTe
 (a) en circuit ouvert
 (b) en court-circuit
 (c) au point de puissance maximum

Corps du panneau

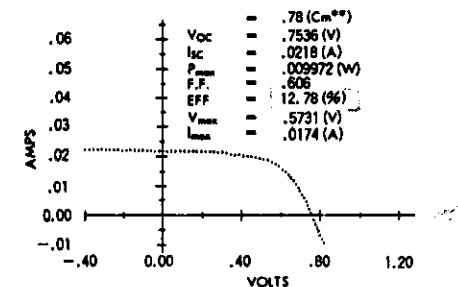
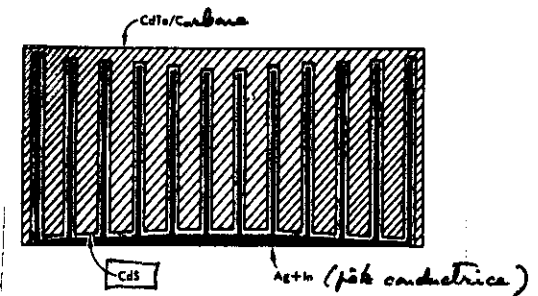
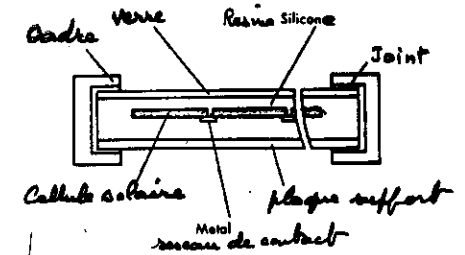


Fig. 16 Caractéristique I-V de la cellule CdS/CdTe

TABLEAU IV

Filières sous concentration (rapport de concentration ≥ 1)

2.1. SILICIUM macrocristallin

17. SLIC104 monoclonal
Malacium of tunic (faible R_2 , base très déca, quille très fine) Pendant

- $P^+ N$ $25 < x < 100$ 16^{20}
 - $P^+ N N^+$ $50 < x < 200$ 18^{20}
 - Cellular multiactions hor. digitals face AR $x=30$ 18^{20}
- k values number
to M.

2. $\frac{1}{2}$. Argentine de Gallium

monocristalline di azot
epitassio su (N^+) AsGa

$E_g = 1.43 \text{ eV}$ \downarrow \uparrow Potentials $\sim 200^\circ\text{C}$ Feräte (P^+) Al_xGa_{1-x}As

$$AlGaAs(\varphi^+) - GaAs(\varphi) - GaAs(N) - GaAs(N^+)$$

2.3. Cellules multispectrales

- Avec miroir déchromé - 2

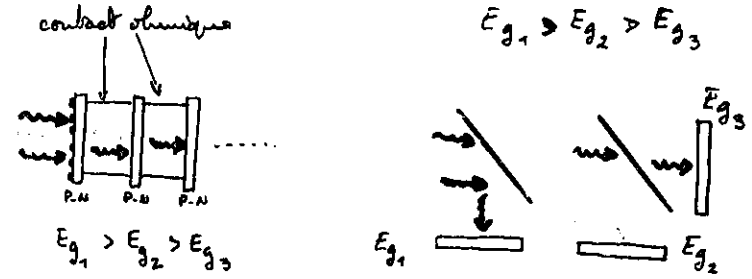
GaAlAs/Si

- Avec microscopie -
GaAlAs / Si
 $500 < \lambda < 2000$
 $\lambda = 165$
31% theorique
25,5% experimentel
→
- Cellule multicouche (ou "Arc en ciel")

completent en série, épilaxées. Bicolore.

Tricolore

Fig. 17: Types de structures multicolores



1) Structure à empilements "tandem" 2) Structure multifaisceaux à miroirs sélectifs

$$\left. \begin{array}{l} R=1 \\ R=0 \\ T=1 \end{array} \right\} \text{ for } \lambda > \lambda_c$$

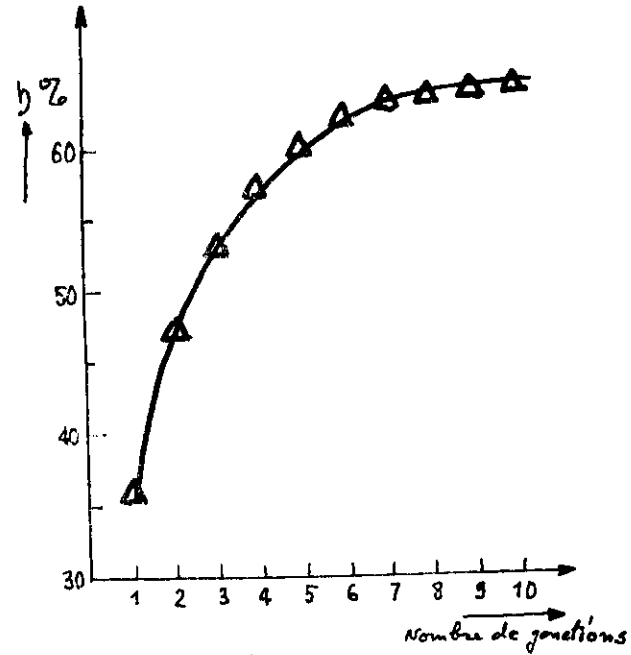
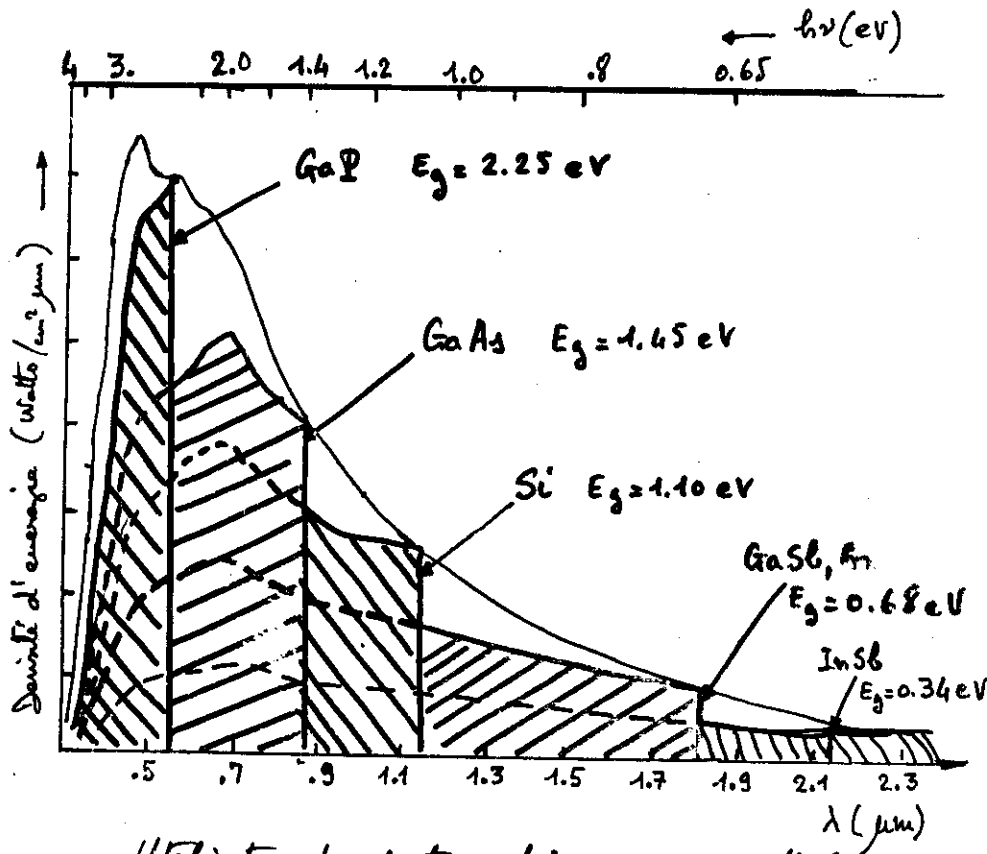


Fig. 18: Rendement théorique des photofiles "Arc en ciel"
Concentration 1000 AM 1,5



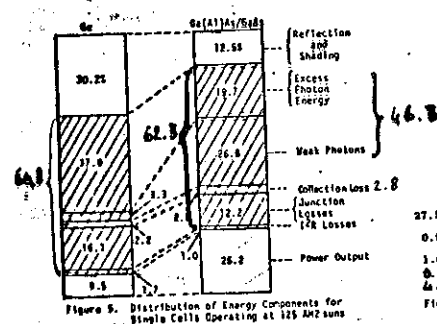
Utilisation du spectre solaire par une cellule suivant la E_g du semi-conducteur absorbeur

Fig. 20

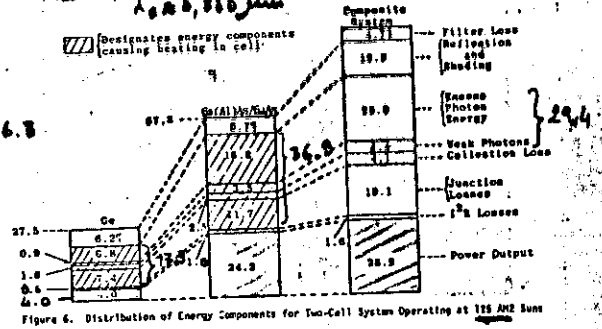
Structure à cellules multiples et miroirs sélectifs

I Modélisation

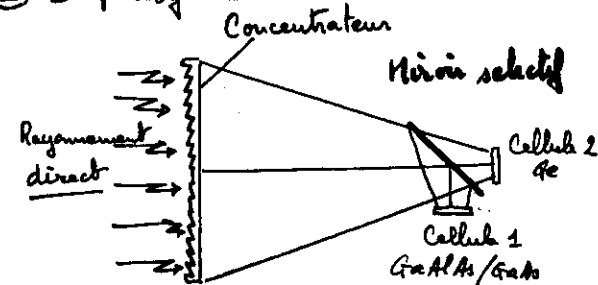
1.1 Cellules séparées



1.2 Système à 2 cellules avec filtre $\lambda_c = 0.85 \mu m$

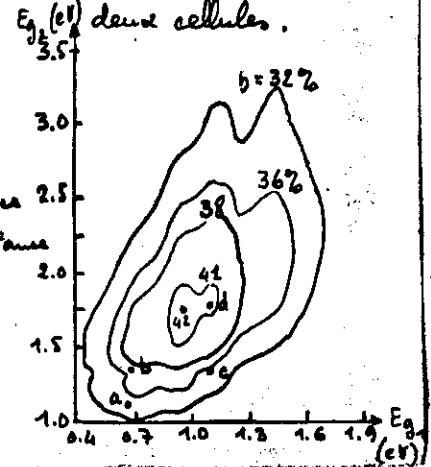
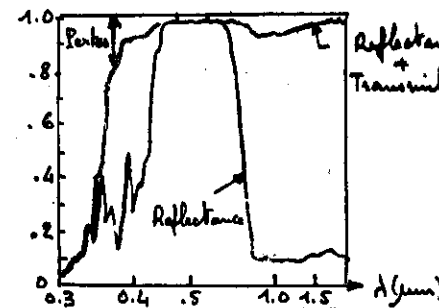


II Dispositif



III Rendement théorique

Distribution spectrale par miroir filtrant dans un des points à deux cellules.



Courbes types d'un miroir sélectif

- a. Si-Ge 36%
- b. GaAs-Ge 37%
- c. GaAs-Si 35%
- d. ?-Si 41%

Bibliographie

1. Fifth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference,
Proceedings, Kavouri (Greece), 17-21 Oct. 1983,
D. Reidel Pub. Co. -
2. III^e Séminaire sur l'Energie solaire, TRIESTE (Italie)
6-17 Sept. 1982, M. Cadene Dir., USTL, Montpellier
(France).

