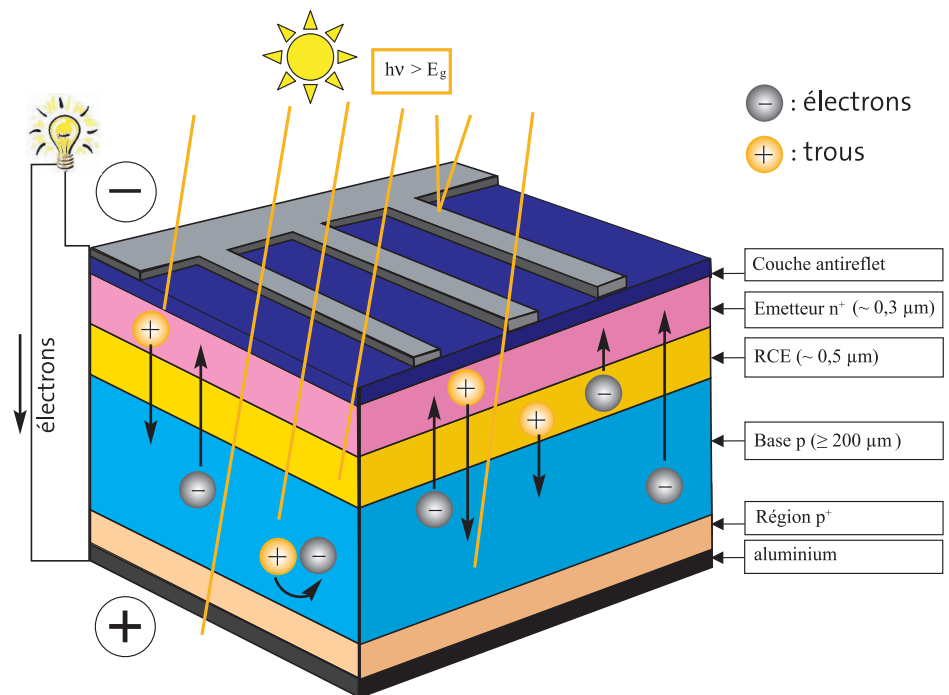


Les cellules solaires au silicium cristallin

Santo Martinuzzi (santo.martinuzzi@univ-cezanne.fr)
 Professeur Émérite, Université P. Cézanne – Aix-Marseille III

Après une description sommaire des principaux phénomènes relatifs à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire par des cellules à jonction p-n, on détaille les propriétés des cellules au silicium, qui est actuellement le matériau le plus utilisé. Les particularités du silicium polycristallin à gros grains (ou multicristallin) sont décrites, en mettant en évidence l'importance de l'interaction entre impuretés et défauts cristallographiques sur le rendement de conversion des cellules. Enfin, quelques innovations sont évoquées.



Rappels sur l'effet photovoltaïque

C'est à Antoine Becquerel que l'on peut attribuer la découverte de l'effet photovoltaïque en 1839 en éclairant des chaînes d'électrolytes, et c'est Heinrich Hertz qui mit en évidence en 1887 l'effet photoélectrique externe, résultant de l'extraction d'électrons de métaux alcalins éclairés. L'effet photovoltaïque est dû à la création d'électrons ou de trous (défauts d'électrons) mobiles dans un matériau absorbant les photons qui l'éclairent et à la séparation des charges de signe opposé. Cette séparation fait apparaître une phototension et peut fournir un photocourant, donc de l'énergie électrique, à un circuit extérieur. Une cellule solaire photovoltaïque effectue cette conversion d'énergie.

Dans ce qui suit, on décrit l'effet photovoltaïque se déroulant dans une diode à jonction p-n au silicium (Si), éclairée par des photons dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à la largeur de bande interdite (ou *gap*) E_g du semi-conducteur (dans Si cristallin, $E_g = 1,12$ eV à 300 K). Ces photons d'énergie $h\nu > E_g$ créent alors des électrons de conduction et des trous par rupture de liaisons de valence (voir fig. 1).

Une diode à jonction p-n est une structure constituée d'une région de type p, où la conduction électrique se fait essentiellement par

les trous chargés positivement, et d'une région de type n où la conduction se fait essentiellement par des électrons. Ce sont les porteurs de charge majoritaires, dont les concentrations au voisinage de 300 K résultent du dopage, c'est-à-dire de l'introduction volontaire dans le réseau cristallin du silicium tétravalent, d'atomes dissous pentavalents en concentration N_d , dits donneurs, comme le phosphore ou l'arsenic, ou d'atomes trivalents en concentration N_a , dits accepteurs, comme le bore. Ces atomes dopants sont tous ionisés dès que la température dépasse 100 K et cèdent un électron mobile (le donneur devient alors un ion positif fixe) ou un trou mobile (l'accepteur devient un ion négatif fixe). Les concentrations de porteurs majoritaires sont alors $n \sim N_d$ dans un semi-conducteur de type n, et $p \sim N_a$ dans un semi-conducteur de type p.

Les porteurs majoritaires définissent le type de conduction et la résistivité électrique du matériau dopé. Ce dernier contient toujours une fraction de porteurs de charge minoritaires, trous dans un matériau de type n ou électrons dans un matériau de type p, produits par rupture de quelques liaisons de valence par l'agitation thermique. Les concentrations en majoritaires et minoritaires dans une même région sont régies par la loi d'action de masse : $np = n_i^2$, où n_i est la concentration en porteurs

Figure 1 : Schéma de la structure d'une cellule solaire standard à jonction n^+-p au silicium, éclairée par des photons d'énergie supérieure à E_g . La plupart des porteurs minoritaires (ici les électrons) proviennent de la base si leur longueur de diffusion est suffisante pour qu'ils atteignent la limite de la RCE. Les trous créés dans l'émetteur de type n^+ (fortement dopé n) font de même. Tous les porteurs minoritaires créés dans la RCE traversent la jonction.

de charge d'origine intrinsèque dans le matériau non dopé (à 300 K, $n_i \sim 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ dans Si). Par exemple, dans du silicium de type n, dopé par $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ atomes donneurs, il y a 10^{15} cm^{-3} électrons et seulement $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ trous à 300 K.

Hors équilibre, en éclairant (par exemple) du silicium de type p par des photons d'énergie $h\nu > E_g$, un excès d'électrons Δn est créé. $\Delta n = G\tau_n$, si G est le taux de génération des porteurs (en cm^{-3}/s) par les photons absorbés. τ_n est la durée de vie des porteurs minoritaires : c'est le temps moyen qui sépare la création de la disparition par recombinaison d'un électron en excès. Ce sont les porteurs minoritaires en excès qui sont les porteurs de charge actifs et qui sont séparés par la jonction p-n en traversant l'interface métallurgique entre les deux régions électriquement neutres de types n et p.

Cette séparation repose sur l'existence d'une région de charge d'espace (RCE), de largeur W répartie de part et d'autre de l'interface sur moins d'un micromètre de large. C'est une région isolante, où règne un champ électrique intense (plusieurs kV/cm), dirigé de la région n vers la région p, qui repousse dans les régions neutres les porteurs majoritaires. Cette RCE se forme par suite d'un début de diffusion des électrons et des trous majoritaires qui tentent de passer dans la région où ils sont minoritaires. La neutralité électrique au voisinage de l'interface est alors rompue : les charges fixes dues aux dopants ionisés ne sont plus compensées et une charge d'espace positive s'établit du côté n et une autre négative du côté p, d'où le champ électrique dirigé de la région n vers la région p (voir fig. 2). Si maintenant un porteur minoritaire créé dans la région n (ou dans la région p) atteint par diffusion la limite de la RCE, il est happé par le champ électrique et traverse immédiatement la jonction, échappant ainsi aux recombinaisons. On peut dire aussi que les porteurs minoritaires collectés par la jonction et qui participent au photocourant, sont ceux qui sont créés à moins d'une longueur de diffusion L des limites de la RCE. L est la distance moyenne entre le lieu de création et le lieu de recombinaison des porteurs minoritaires ; on distinguera celle des électrons L_n de celle des trous L_p . Tout porteur de charge créé dans la RCE traverse la jonction et participe au photocourant.

Si la diode est isolée électriquement mais éclairée par des photons d'énergie $h\nu > E_g$, des porteurs minoritaires traversent la jonction : des trous viennent s'accumuler dans la région p et des électrons dans la région n. Cet excès de charges négatives du côté n et positives du côté p polarise la jonction en direct, ce qui se traduit par une phototension. Si le taux de

génération G de porteurs minoritaires est uniforme et q est la valeur absolue de la charge électronique élémentaire, la densité de photocourant peut s'écrire :

$$J_{h\nu} \sim q G (L_n + L_p + W)$$

L_n et L_p sont de l'ordre de quelques centaines de μm , voire de quelques mm, dans du silicium monocristallin. Elles peuvent chuter à quelques μm dans des matériaux insuffisamment purs.

Si la diode éclairée est reliée à un circuit extérieur, elle va fonctionner en générateur de courant et la puissance fournie va surtout dépendre de l'éclairement reçu par la diode.

Une cellule solaire photovoltaïque est une diode dont la face avant éclairée est recouverte d'une électrode métallique en forme de grille et d'une couche antireflet, la face arrière recevant une électrode pleine. La figure 1 schématise la structure générale d'une cellule à jonction n⁺-p, n⁺ signifiant fortement dopé ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Éclairée par le soleil, elle se comporte comme un générateur de courant dont la région n est le pôle (-) et la région p est le pôle (+).

Matériaux semi-conducteurs adaptés à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire à terre

Le choix des matériaux dépend surtout de la largeur de la bande interdite E_g , à cause de la condition quantique $h\nu > E_g$. Plus E_g est faible et plus grand sera le nombre de photons utilisables, mais aussi plus faible sera la phototension⁽¹⁾.

Les calculs montrent que les meilleurs rendements de conversion à terre (η), définis comme le rapport de la puissance électrique fournie à un circuit extérieur à la puissance reçue du soleil par la cellule⁽²⁾, seront obtenus si E_g est compris entre 1 et 1,7 eV, comme le montre la figure 3.

Le silicium n'est pas le mieux placé, mais d'autres considérations entrent en jeu et lui confèrent un intérêt primordial. En effet, un matériau destiné à la fabrication de cellules solaires doit être abondant, non toxique et peu coûteux, car beaucoup de matière est exigée (avec un rendement de conversion de 20 % et une puissance solaire de $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, il faudrait 5 km^2 de cellules pour fournir 1 GW). Il faut aussi que les propriétés électriques des matériaux (longueurs de diffusion et durées de vie des porteurs minoritaires) soient les meilleures possibles pour que des cellules très performantes ($\eta > 20 \%$) puissent être obtenues. Pour cela, la densité de dislocations doit être inférieure à 100 cm^{-2} dans un monocristal, et les concentrations en impuretés indésirables (métaux de transition) doivent être inférieures à 10^{13} cm^{-3} !!

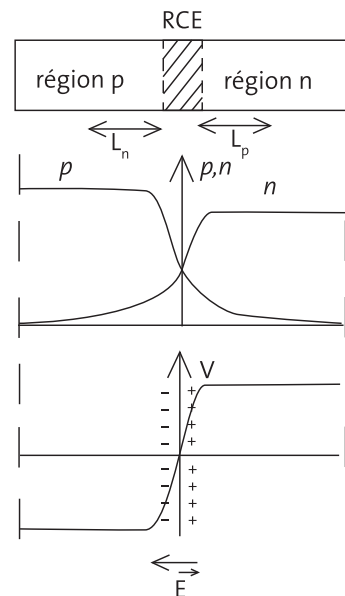


Figure 2 : Variation des concentrations de porteurs et du potentiel électrostatique à travers une jonction p-n non polarisée. E : champ électrique dans la RCE.

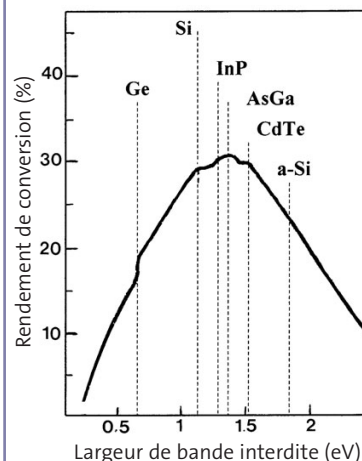
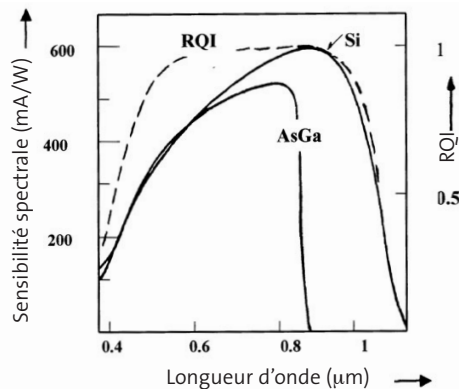


Figure 3 : Variation du rendement de conversion idéal (les pertes dues aux résistances parasites ont été négligées) pour une cellule à une seule jonction en fonction de la largeur de bande interdite du matériau.

(1) E_g est de l'énergie potentielle. C'est elle que les porteurs minoritaires acquièrent, au moins, lors de leur création par les photons d'énergie $h\nu > E_g$; c'est elle qu'ils pourraient au maximum restituer sous forme d'énergie électrique, sous une tension $V \leq E_g / q$.

(2) Remarque : les valeurs des rendements calculés ne tiennent pas compte des pertes dues aux courants de fuite et à la résistance interne des cellules, qui dépendent de la technologie de fabrication.

Figure 4 : Variations spectrales de la sensibilité d'une cellule solaire au silicium ou à l'arséniure de gallium. On notera le décalage vers les courtes longueurs d'onde de la réponse pour AsGa. La variation spectrale du rendement quantique interne RQI est aussi représentée (courbe en tirets) pour la cellule au silicium.



Seul le silicium peut satisfaire de telles conditions, d'autant plus qu'il bénéficie des progrès de l'industrie de la microélectronique. Bien sûr, des tolérances en défauts et impuretés peuvent toujours être admises si on peut se contenter de rendements de conversion moyens ($\eta \sim 16\%$). Ce sera le cas du silicium polycristallin à gros grains ($>$ quelques mm^2), appelé aussi multicristallin (mc-Si). Il semble alors possible d'admettre des concentrations en impuretés métalliques de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} .

Les cellules solaires au silicium cristallin massif

En 2006, 93 % des cellules solaires ont été faites avec des plaquettes de silicium (32 % avec des monocristaux, 57 % avec des multicristaux et 4 % avec des rubans). La structure de ces cellules est toujours voisine de celle de la figure 1. La base, le plus souvent de type p, est dopée au bore, l'émetteur est obtenu par une diffusion de phosphore limitée à 0,2 – 0,3 μm de profondeur. L'épaisseur des plaquettes de silicium est de 200 à 300 μm . La face avant (éclairée) reçoit une couche mince antireflet qui était en TiO_2 , mais qui est remplacée aujourd'hui par du nitrure de silicium hydrogéné (SiN-H). Ce nitrure forme une excellente couche antireflet qui réduit de 34 % à environ 8 % le coefficient de réflexion dans le centre du spectre visible, et qui sert aussi de réservoir d'hydrogène. Cet hydrogène peut contribuer à passiver la surface de l'émetteur et les défauts volumiques de la plaquette (ce qui est très bénéfique pour mc-Si, comme on le verra plus loin). La sensibilité spectrale de ces cellules (photocourant créé par unité d'éclairement pour chaque longueur d'onde) est élevée pour les longueurs d'onde comprises entre 350 et 1100 nm, et présente un maximum autour de 850 nm (voir fig. 4). Pour les grandes longueurs d'onde, ce sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et le faible coefficient d'absorption optique qui limitent la sensibilité. Aux courtes longueurs d'onde ($<$ 0,5 μm), pour lesquelles le coefficient d'absorption optique est élevé ($>$ 10^4 cm^{-1} ,

voir fig. 2, p. 7), ce sont les recombinaisons en surface qui l'atténuent. Aux longueurs d'onde intermédiaires, la décroissance de la sensibilité spectrale, quand l'énergie des photons croît, est due à la génération d'une seule paire électron-trou par photon absorbé, donc à la perte de l'excès d'énergie $h\nu - E_g$. La figure 4 représente cette variation spectrale pour une cellule monocristalline et aussi celle du rendement quantique interne $\text{RQI}(\lambda)$, qui représente le nombre d'électrons créés et collectés pour chaque photon absorbé. La variation spectrale de RQI, qui est au plus égal à 1, est beaucoup plus « carrée » que ne l'est la sensibilité spectrale, puisque la perte d'énergie $h\nu - E_g$ n'est pas prise en compte. Cette variation témoigne mieux de l'influence des recombinaisons superficielles et volumiques.

La puissance délivrée par la cellule s'écrit : $P = V_{\text{co}} J_{\text{cc}} \text{FF}$, si V_{co} est la phototension de circuit ouvert, J_{cc} la densité de courant de court-circuit et FF le facteur de forme ($<$ 1). FF dépend de la résistance interne de la cellule (ou résistance série R_s) et de mécanismes de conduction parasite représentés par une résistance shunt R_{sh} .

Les cellules les plus performantes sont faites avec du silicium monocristallin, mais la plus grande quantité le sont avec mc-Si obtenu, le plus souvent, par moulage dans un creuset en nitrure de silicium ou en silice. Une charge de silicium constituée de rebuts de la production de cristaux destinés à l'industrie des composants de l'électronique est fondue, puis recristallisée progressivement en refroidissant le bas du creuset. La croissance cristalline qui s'ensuit est directionnelle, les grains vont du bas jusqu'au haut du lingot, sur des distances de 10 à 20 cm, en se déformant assez peu. Cette solidification progressive, qui maintient en contact une phase solide et une phase liquide, développe une ségrégation des impuretés contenues dans la charge, qui sont drainées vers le haut du lingot moulé (voir encadré p. 15). Des lingots parallélépipédiques de 300 à 450 kg sont actuellement préparés de façon courante et sont ensuite débités

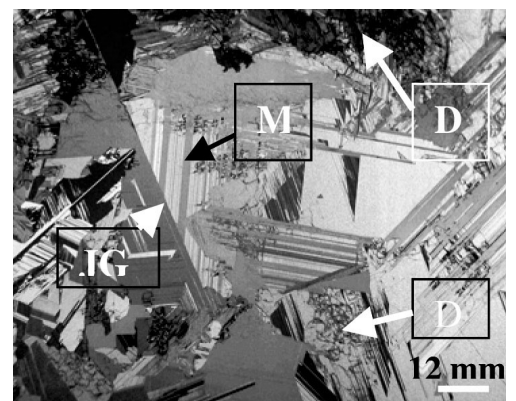
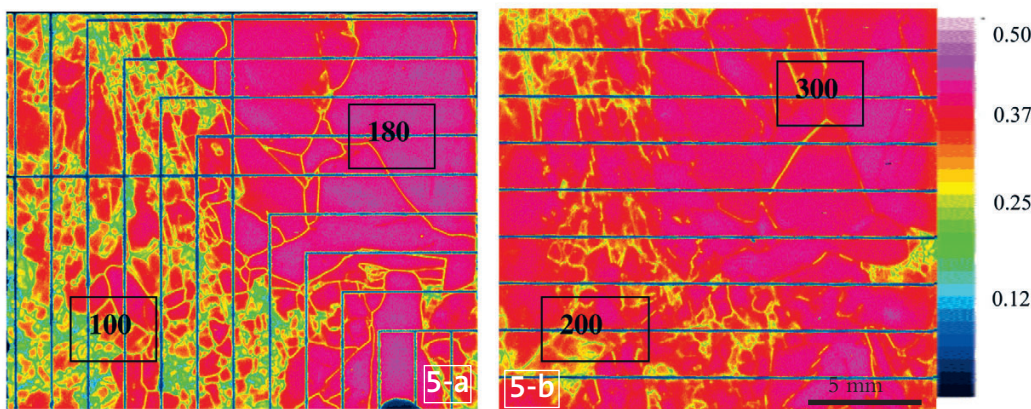


Figure 5 : Photographie d'une plaque de $10 \times 12,5 \text{ cm}^2$ de silicium multicristallin, dont les défauts cristalllographiques étendus ont été révélés par attaque chimique sélective. Les joints de grains (JG), les macles (M) et les zones à forte densité de dislocations (D) sont bien visibles.

en « briques », qui elles-mêmes sont découpées par sciage à fil en plaquettes de 200 à 300 μm d'épaisseur et de 15 x 15 cm^2 .

La figure 5 est une photographie d'une plaquette de mc-Si, dont les défauts étendus ont été révélés par une attaque chimique sélective. On distingue les joints de grains et les grains qui sont plus ou moins homogènes, désorientés les uns par rapport aux autres, et qui contiennent par endroits une forte densité de dislocations ($> 10^5 \text{ cm}^{-2}$) apparaissant comme des points et des lignes noires. Dans un multicristal, les joints de grains ne sont pas le défaut dominant (les zones d'atténuation de photocourant dues à ces défauts n'occupent pas 5 % de l'aire de la cellule, comme le montre « l'image électrique » de la figure 6) ; ce sont les dislocations et surtout leur interaction avec les impuretés résiduelles (métaux de transition, même à l'état de traces) qui, en recombinaison les porteurs minoritaires, limitent les longueurs de diffusion et les durées de vie. Les macles sont le plus souvent inactives électriquement.



La figure 6-a est une « image électrique » en photocourant (dite LBIC pour *light-beam-induced-current*) qui révèle les défauts recombinants nocifs pour la conversion photovoltaïque (dislocations, impuretés).

Il est impératif que ces défauts soient neutralisés. C'est possible grâce à des « effets *getter* », consistant à extraire des impuretés métalliques (diffuseurs rapides comme Fe, Cu, Ni, Cr) des régions actives de la cellule et à les confiner dans celles où elles perdent leur nocivité (la région n obtenue par diffusion du phosphore). L'introduction d'hydrogène, à partir de la couche antireflet en nitrure de silicium riche en hydrogène, permet de passiver des impuretés qui n'auraient pas pu être extraites par effet *getter* (diffuseurs lents), et aussi des liaisons pendantes aux joints de grains et aux dislocations. Cette passivation se traduit par une forte réduction de l'activité recombinante de ces imperfections.

La passivation des défauts et impuretés après hydrogénation est illustrée par les figures 6-a et 6-b qui sont les images électriques LBIC de cellules faites avec des plaquettes de mc-Si appariées (présentant les mêmes défauts aux mêmes endroits). La figure 6-a est l'image de la cellule non hydrogénée (couche antireflet en TiO_2), et la figure 6-b est celle de la cellule hydrogénée (couche antireflet en SiN-H). Les valeurs des longueurs de diffusion mesurées aux mêmes endroits et indiquées sur les figures ont presque doublé après hydrogénation.

De ce fait, malgré les imperfections de mc-Si, les traitements standard qui conduisent de la plaquette brute à la cellule terminée contribuent à améliorer considérablement la qualité du matériau. (Par exemple le fer, impureté redoutable en microélectronique, voit sa concentration divisée par 100 au moins !).

Certes, les performances sont inférieures à celles des cellules faites avec des monocristaux, mais le coût du matériau est moindre, et surtout, les cellules de section carrée conviennent

beaucoup mieux au remplissage des modules photovoltaïques que les cellules rondes découpées dans des lingots monocristallins cylindriques. De plus, le temps de restitution de l'énergie nécessaire à la fabrication des cellules est plus faible quand on utilise mc-Si (~ 2 ans) que des monocristaux (~ 3 ans).

Les meilleures performances des cellules solaires au silicium à une seule jonction sont consignées dans le tableau 1.

Matériaux	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
Si multicristallin	654	38,1	79,5	19,2
Si monocristallin	696	42	83,6	24,4

La production de lingots de mc-Si est en pleine expansion, mais des techniques de production de rubans plats de silicium se développent, ce qui évite le sciage et les pertes de matière qui

Figure 6 : Cartographie LBIC (en fausses couleurs) d'un échantillon de silicium multicristallin sans (a) et avec hydrogénation (b). La technique LBIC consiste à balayer les cellules étudiées par un spot lumineux monochromatique de 10 μm de diamètre et à mesurer localement le photocourant pour établir une cartographie du contraste $c = (I - I_{def})/I_0$, où I_{def} est le courant mesuré à l'endroit où il y a un défaut et I_0 celui mesuré dans une zone de référence sans défaut. Le bleu/vert correspond à une forte intensité, le rouge/rose à une faible intensité de recombinaison des porteurs minoritaires. (Les lignes noires sont les peignes de la grille déposée sur la face avant des cellules). Les longueurs de diffusion locales des porteurs minoritaires sont indiquées en μm .

Tableau 1 : Meilleures performances des cellules solaires au silicium cristallin à une seule jonction. V_{CO} : phototension de circuit ouvert. J_{CC} : densité de courant de court-circuit. FF : facteur de forme. η : rendement de conversion.

Bibliographie

- [1] *Crystals – Silicon*, éd. par J. Grabmaier, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [2] *Les Piles Solaires, le Composant et ses Applications*, M. Orgeret, Masson Éditeur, Paris (1985).
- [3] *High Efficiency Silicon Solar Cells*, M. A. Green, Trans. Tech. Publications, Suisse (1987).
- [4] "Crystalline Silicon for Solar cells", éd. par M. Kittler, S. Martinuzzi, W. Koch et T. Bruton, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72, 1-2, 1-597 (2002).
- [5] *Third Generation Photovoltaic Solar Cells for Advanced Solar Energy Conversion*, M. A. Green, Springer-Verlag, Berlin (2003).

(3) N.d.l.r : une variante, le projet Solarforce, utilisant un procédé où le silicium cristallise sur les deux faces d'une bande de carbone tirée au travers du creuset, est présentée dans l'encadré ci-dessous.

en découlent (au moins 30 %). Des rubans de plusieurs mètres de longueur sont extraits d'une masse de Si fondu sous forme d'une lame liquide passant le plus souvent à travers un moule, en utilisant les phénomènes de tension superficielle et de capillarité. Des plaquettes aux dimensions désirées sont alors découpées au laser. Cette technologie est attrayante, mais se développe lentement, de nombreux problèmes restant à résoudre⁽³⁾.

Les performances des cellules en production industrielle sont évidemment moins élevées que celles mentionnées dans le tableau 1 : on arrive à des rendements de conversion de 16 à 17 % avec mc-Si et à 20-21 % avec les monocristaux.

Pourra-t-on faire mieux sans augmenter le coût de l'énergie délivrée ?

L'augmentation des rendements de conversion

Il est évident que les cellules solaires terrestres doivent être obligatoirement bon marché pour que le coût de l'énergie délivrée soit inférieur à 1 €/Wc (watt-crête, c'est-à-dire obtenu à midi), afin de pouvoir concurrencer les autres sources d'énergie. Un rendement de conversion élevé peut contribuer à abaisser ce coût en réduisant les frais annexes (supports, surface occupée, métallisations). Mais un progrès décisif sera fait aussi en utilisant, pour produire les lingots de mc-Si, des charges de silicium préparées directement à partir du silicium métallurgique, et purifiées par des techniques beaucoup plus simples que celles utilisées pour le silicium de

qualité électronique (voir l'article de C. Trassy, pp. 13-15).

Ce dernier point est aujourd'hui très critique, parce que les cellules au silicium sont victimes de leur succès : il n'y a plus assez de matière pour alimenter les fours de cristallisation des lingots de mc-Si. De nouvelles sources, abondantes et peu coûteuses, sont indispensables à très court terme.

Conclusion

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire à terre est aujourd'hui une réalité industrielle dont la croissance est spectaculaire. Dans les dix années à venir, il semble que le silicium cristallin « massif » soit de très loin le matériau dominant, alliant abondance, innocuité, stabilité et coût relativement modeste, qui s'allie à une excellente maîtrise des procédés technologiques reposant sur l'industrie de la microélectronique.

Les cellules préparées à partir de plaquettes découpées dans des lingots de silicium multicristallin resteront très présentes, mais elles devront céder progressivement la place à des cellules faites avec des « produits plats » comme les rubans, qui évitent la très lourde opération du sciage, ou des couches minces. Le silicium utilisable dans la fabrication de lingots vient aujourd'hui à manquer. Il est impératif que des travaux intensifs résolvent ce problème, en fabriquant à grande échelle un silicium spécifique de qualité solaire.■

LE PROJET SOLARFORCE de production de rubans de silicium

encadré

