

Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque

Mythe ou réalité ?

Abdelilah Slaoui et Jean-François Guillemoles

Résumé

La technologie photovoltaïque actuelle à base de plaquettes en silicium mono- ou multicristallin est en pleine expansion, et sa continuation pourra être assurée par la deuxième génération de cellules utilisant des couches minces de silicium ou de composés II-VI et I-III-VI₂. Pour le plus long terme, se prépare la troisième génération de cellules solaires, qui vise à une exploitation significativement meilleure du spectre solaire que celle obtenue par les cellules actuelles. Les matériaux nanostructurés pourraient contribuer à atteindre cet objectif. Cet article rappelle l'état de l'art des cellules inorganiques en plaquettes ou en couches minces, et passe ensuite en revue les différents concepts impliquant des nanomatériaux inorganiques pour la réalisation de structures photovoltaïques. En particulier, sont décrites les structures impliquant des puits quantiques pour l'augmentation de l'absorption des photons et la séparation des charges, et les structures qui utilisent des boîtes quantiques comme les cellules tandem, à bande intermédiaire métallique, à génération d'excitons multiples ou à porteurs chauds. Enfin, les cellules à conversion de photons qui emploient des nanomatériaux pour modifier le spectre solaire avant son interaction avec la cellule absorbante sont évoquées. Les résultats expérimentaux, chaque fois qu'ils sont disponibles, sont montrés et discutés.

Mots-clés

Nanomatériaux, confinement, photovoltaïque, cellules solaires.

Abstract

Nanostructured solar cell materials for high efficiency photovoltaics: dream or reality?

Today's photovoltaic technology, based on mono or multicrystalline silicon wafer is growing at a fast pace. Such a growth can be sustained by a second generation of solar cells, based on thin semi-conducting films of Si, II-VI or I-III-VI₂. On a long term perspective, a third generation of photovoltaic devices is being prepared, that aims at a better use of the solar spectrum than what is currently achieved. This is something nanostructured materials might help to achieve. This paper presents the state of the art of wafer-based or thin film solar cells (inorganic materials) and the various concepts using inorganic nanomaterials for the elaboration of solar cells. More specifically, are described structures putting to use either quantum wells (to improve photon absorption and carrier collection) or quantum dots (as in new types of tandem cells, metallic intermediate band, multiple exciton or hot carrier solar cells) or nanomaterials that can also be used to adapt the incident solar spectrum before it is harvested by the solar cell. Experimental results, whenever available, are presented and discussed.

Keywords

Nanomaterials, confinement, photovoltaic, solar cells.

La forte demande en énergie et le tarissement des sources conventionnelles, associés au réchauffement climatique annoncé, ont été depuis longtemps des facteurs très motivants pour le développement de cellules photovoltaïques plus performantes et pour trouver des procédés innovants permettant de réduire drastiquement leur coût de fabrication (voir encadré 1). Une revue donnant l'état de l'art et les perspectives peut être consultée par les spécialistes [1].

La première génération de cellules solaires utilisant des plaquettes en silicium montées en module est actuellement mature, et les progrès concernent essentiellement la réduction du nombre d'étapes à leur fabrication (via l'automatisation par exemple) et la réduction du coût de la matière première (silicium charge). Plus de 95 % des modules installés sur les champs et les toits utilisent des cellules solaires en silicium cristallin. Une deuxième génération de capteurs est basée sur les couches minces de matériaux semi-conducteurs simples (silicium amorphe et microcristallin) ou

composés (cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS), tellure de cadmium (CdTe)...). Des progrès importants ont été observés ces dernières années tant sur le rendement de conversion que sur la fiabilité, accompagnés par le développement d'équipements appropriés à cette filière. Compte tenu du peu de matière utilisée et des technologies associées, le coût rendement/puissance généré est fortement orienté vers la baisse par rapport à la filière dominante (< 1 €/W), mais un développement industriel est encore nécessaire. En augmentant le rendement drastiquement, la troisième génération de cellules photovoltaïques, associée éventuellement à la deuxième, prétend encore réduire le coût par un facteur 2 à 3 !

Pour atteindre des rendements de conversion importants, le composant photovoltaïque doit contourner la limite Shockley-Queisser* des composants à simple bande interdite qui limite le rendement à 31 ou 41 % suivant le rapport de concentration. En effet, d'un point de vue purement thermodynamique, le rendement de Carnot* associé à la conversion de l'énergie solaire pourrait en principe approcher

95 % [2]. Cependant, le rendement de conversion d'énergie des dispositifs réels à base d'un seul matériau semi-conducteur atteint péniblement 25 % [3] : à chacune des étapes de la conversion photovoltaïque, plusieurs pertes sont associées qui en limitent le rendement (voir encadré 2).

Le choix du matériau semi-conducteur, caractérisé par sa largeur de bande interdite (ou gap) et son coefficient d'absorption aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire, est primordial. Ainsi, un semi-conducteur à large gap absorbera les photons les plus énergétiques et générera une tension de sortie importante. *A contrario*, un semi-conducteur à faible gap conduira à l'absorption de beaucoup plus de photons visibles et infrarouges, conduisant à un courant plus élevé mais à une tension plus petite. Il en résulte une valeur optimale de la bande interdite autour de 1,2 eV [4-5]. Par ailleurs, les photons très énergétiques cèdent l'excès de leur énergie au réseau atomique sous forme de chaleur, et ce en des temps très brefs ($\sim 10^{-12}$ s), alors que les

photons dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur sont totalement perdus pour la conversion. En tenant compte uniquement de ces différentes considérations, le rendement de conversion théorique limite a été estimé à 31 % pour un simple matériau semi-conducteur à gap optimum sans concentration du rayonnement solaire. Plusieurs dispositifs photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs simples (silicium, germanium) ou composés (GaAs, CdTe...) sont fabriqués. Leurs performances et les perspectives sont rappelées brièvement dans la première partie de cet article.

Dépasser le rendement théorique limite exige des composants photovoltaïques à plusieurs niveaux d'énergie permettant de couvrir la plus large partie du spectre solaire. Il y a plusieurs approches et concepts pour réaliser éventuellement ces composants, dont certains font intervenir les nanomatériaux ou la nanostructuration, comme nous le verrons plus loin.

Encadré 1

Fonctionnement d'une cellule solaire

Tout matériau, molécule ou solide inorganique, tient sa cohésion de la mise en commun des électrons des orbitales atomiques par les atomes constituants. L'interaction des orbitales atomiques définit les niveaux d'énergie accessibles aux électrons. Pour les réactions chimiques, comme pour la conversion photovoltaïque, les orbitales frontières (plus hauts niveaux occupés : HOMO pour les molécules ou bande de valence pour les solides inorganiques non métalliques, et plus bas niveaux non occupés : LUMO des molécules et bande de conduction des solides) jouent un rôle prépondérant. La séparation énergétique entre le dernier niveau occupé et le premier niveau libre s'appelle le « gap » du matériau (terminologie d'origine anglo-saxonne). Le gap correspond donc à l'énergie minimale que doit avoir un photon pour promouvoir un électron d'un niveau occupé à un niveau vide. Les photons solaires ont une énergie comprise entre 0,5 et 3 eV. Les matériaux utiles à la conversion photovoltaïque sont des semi-conducteurs, dont le gap se situe dans le même domaine énergétique. Le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau s'appelle niveau de Fermi en physique du solide. Un semi-conducteur « riche en électrons », de potentiel chimique électronique élevé, sera dit de type n. À l'inverse, un semi-conducteur pauvre en électrons sera dit de type p. On peut moduler continûment le caractère n ou p de nombreux semi-conducteurs par des réactions d'oxydoréduction ou par dopage avec des impuretés respectivement riches (donneurs) ou pauvres (accepteurs) en électrons.

La conversion photovoltaïque est avant tout la transformation « chimique » du rayonnement incident en excitation des électrons du matériau convertisseur selon la réaction :



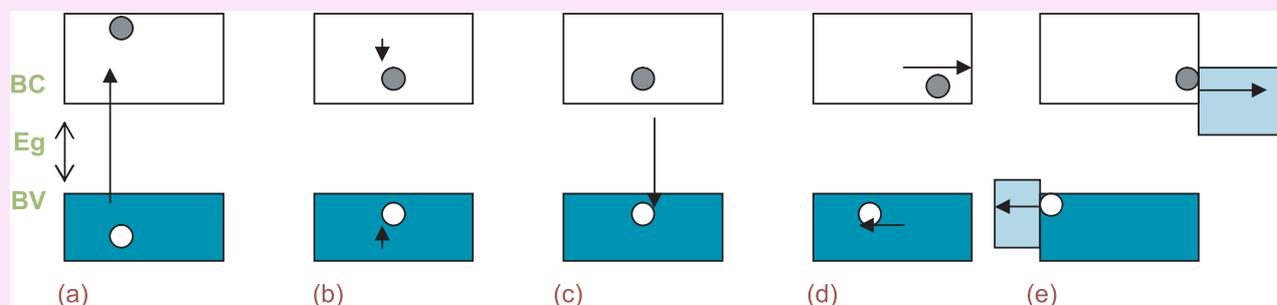
où $h\nu$ est un photon solaire, e^- un électron sur un niveau excité (LUMO ou bande de conduction donc) et h^+ la lacune électronique (ou « trou ») sur le niveau à partir duquel l'électron a été promu (HOMO ou bande de valence). Suit la collecte de l'énergie libre emmagasinée par les électrons. L'excitation élémentaire du système électronique (« exciton ») est constituée par une paire électron/trou, qui possède une petite énergie de liaison.

La conversion photovoltaïque optimale exige que quatre étapes successives soient efficaces :

- l'absorption de tous les photons d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur,
- la création d'une forte population de paires électron/trous,
- la séparation de ces excitons et leur déplacement libre,
- la collecte des porteurs par les contacts électriques appropriés.

L'absorption d'un photon dont l'énergie est significativement supérieure au gap conduit à la création d'une paire électron/trou fortement excitée. Elle va alors rapidement perdre de l'énergie pour se « thermaliser » à une énergie voisine de celle du gap.

Si elle ne se recombine pas (processus de retour à l'équilibre de l'exciton), cette paire peut se dissocier (ce processus est très efficace dans les semi-conducteurs, beaucoup moins dans les matériaux organiques), les porteurs de charges peuvent migrer et éventuellement être collectés aux électrodes.



Processus de conversion photovoltaïque dans un semi-conducteur de gap E_g .

BC et BV sont respectivement les bandes d'états de conduction et de valence. L'axe vertical représente les énergies, l'axe horizontal la position spatiale. (a) Création d'une paire électron/trou par absorption d'un photon ; (b) thermalisation de la paire ; (c) recombinaison de la paire ; (d) dissociation de la paire et migration des porteurs de charge ; (e) collecte des porteurs aux contacts électriques.

Encadré 2

Spectre solaire et ingénierie de la bande interdite d'un semi-conducteur

Le gap est la caractéristique principale d'un semi-conducteur. Pour les applications photovoltaïques, il détermine en grande partie les performances que l'on peut espérer du matériau (figures a et b).

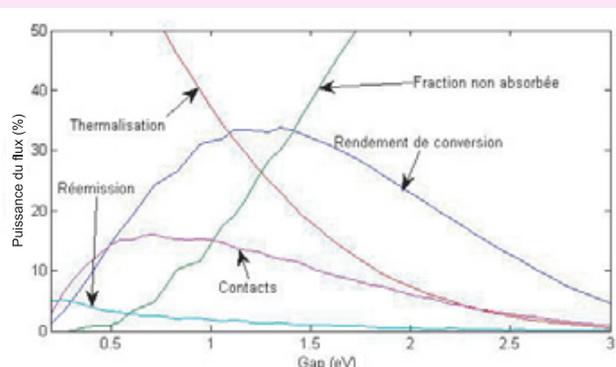


Figure a - Rendement d'une cellule idéale (sous un spectre solaire AM 1.5G) et des différentes pertes en fonction du gap du matériau absorbeur.

Pour de petits gaps (< 1 eV), les pertes se font essentiellement par thermalisation de l'excès d'énergie des photons. Pour les grands gaps ($> 1,5$ eV), la perte principale vient du grand nombre de photons non absorbés. Notons en outre deux autres pertes : la recombinaison de paires électrons/trous, dont l'essentiel se fait par réémission d'un photon dans les matériaux optimaux, et la récupération de l'énergie libre des porteurs de charges aux contacts, inférieure au gap.

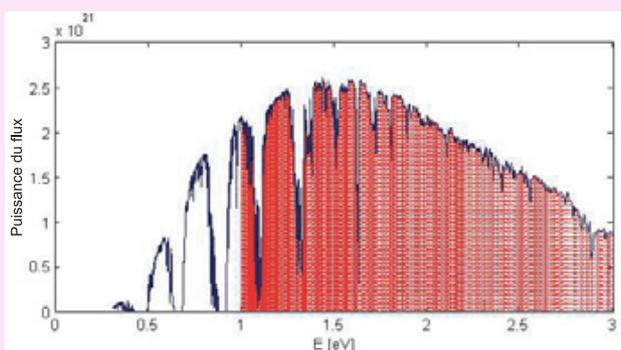


Figure b - Densité de puissance spectrale du flux solaire standard (AM 1.5G*).

La partie hachurée indique ce qui peut être récupéré par un semi-conducteur de gap 1 eV.

D'autres stratégies visant le haut rendement font intervenir la nanostructuration de semi-conducteurs composés d'éléments des groupes II-VI, III-V ou IV-IV. En effet, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le confinement quantique. Ainsi par exemple, la largeur de la bande interdite peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal, ce qui permet d'absorber et convertir plus de photons et/ou générer plus de porteurs. Les matériaux peuvent être structurés sous forme de nanotubes ou nanofils, de puits ou de boîtes quantiques. Les dispositifs photovoltaïques peuvent être des cellules à tandem, à bande intermédiaire, à conversion photonique ou à porteurs chauds. Théoriquement, ils sont susceptibles de permettre des rendements de conversion supérieurs à 40 %. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de ces structures est maintenant possible, mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue

encore un défi, tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement. La question pourrait donc être de savoir si l'atteinte de très hauts rendements par le biais des nanomatériaux est un mythe ou une réalité. C'est l'objet de la deuxième partie de cet article où nous décrirons les concepts de cellules « à nanomatériaux » et présenterons leurs potentiels et limites.

Les semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge, Se...) ou binaires (III-V de type GaAs ou II-VI de type CdTe) ont des gaps définis, mais en faisant des alliages (solutions solides) de ces binaires qui ont pour la plupart d'excellentes propriétés et cristallisent dans la structure sulfure de zinc blende, on peut varier continûment le gap des ternaires obtenus entre 0 et 4 eV. Une autre manière de changer le gap d'un semi-conducteur est de réaliser des nanostructures telles que des puits quantiques par exemple. Un puits quantique est un puits de potentiel confinant une particule dans deux dimensions de l'espace. Cette particule est en général un porteur de charge dans un solide, tel qu'un électron ou un trou. Le puits quantique s'obtient alors en réduisant la dimension du solide dans une des directions de l'espace (confinement 2D) en dessous d'une valeur proche de la longueur d'onde de Broglie de la particule (typiquement quelques dizaines de nanomètres). Une des conséquences les plus importantes du confinement est la discrétisation des énergies possibles pour la particule, donnant lieu à des bandes d'énergie. L'autre effet de confinement est d'augmenter le gap car la relation d'incertitude de Heisenberg impose une quantité de mouvement non nulle à un électron localisé (et d'autant plus grande qu'il est localisé).

Des puits quantiques peuvent parfois se former de manière « naturelle » dans certains matériaux artificiels, comme les cristaux inorganiques ou molécules organiques. Cependant, dans la très grande majorité des cas, ils sont obtenus par une structuration volontaire et très précise des matériaux utilisés à l'échelle du nanomètre.

Un confinement 1D peut être obtenu avec un fil quantique, 2D avec un puits quantique, 3D avec une boîte quantique.

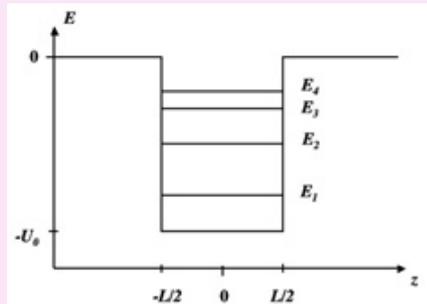


Figure c - Schéma des niveaux énergétiques d'un puits quantique.

Alors que le niveau énergétique du bas de la bande de conduction d'un semi-conducteur massif est donnée par $-U_0$ par rapport à un niveau de référence (ici celui du matériau servant à faire la barrière), le confinement des électrons change la distribution des niveaux permis aux électrons qui deviennent discrets (E_1, E_2, \dots) comme dans un atome, contrairement au matériau massif pour lequel les niveaux d'énergie forment un continuum.

encore un défi, tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement. La question pourrait donc être de savoir si l'atteinte de très hauts rendements par le biais des nanomatériaux est un mythe ou une réalité. C'est l'objet de la deuxième partie de cet article où nous décrirons les concepts de cellules « à nanomatériaux » et présenterons leurs potentiels et limites.

Les cellules photovoltaïques conventionnelles : état de l'art et apport des nanotechnologies

Depuis la fabrication de la première cellule photovoltaïque au silicium à Bell Laboratoires en 1955 pouvant convertir la lumière du soleil en puissance électrique, on a pu noter des progrès notables en termes de recherche sur les matériaux et l'architecture des cellules et

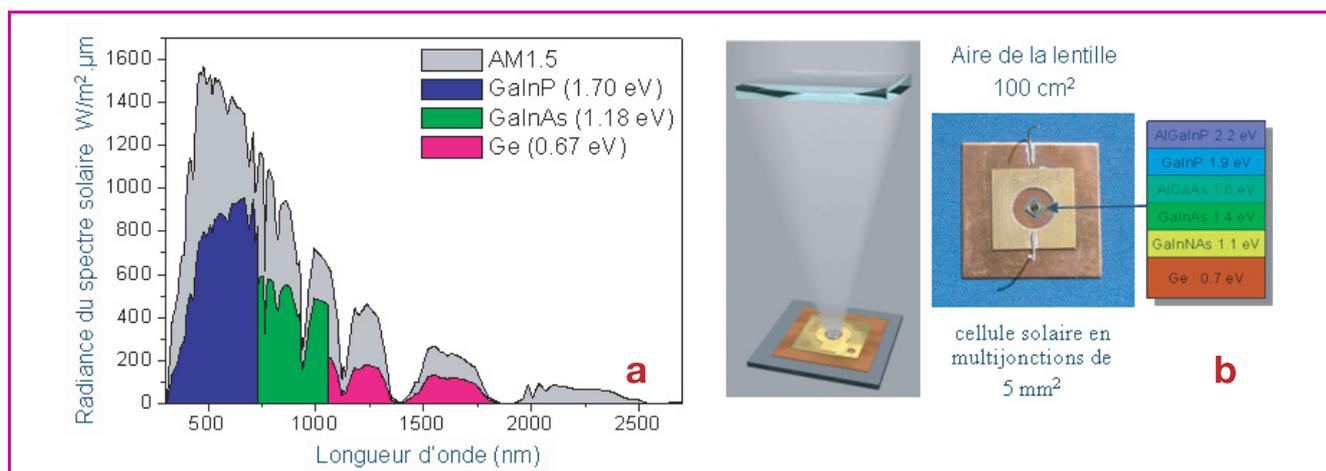


Figure 1 - (a) Spectre solaire AM1.5 et spectres d'absorption de différents semi-conducteurs utilisés dans les cellules à multi-jonctions ; (b) Schéma d'une cellule tandem empilant plusieurs semi-conducteurs de différentes largeurs de bande interdite, la cellule et son environnement, la cellule sous éclairement à concentration à travers une lentille.

modules photovoltaïques pour des applications terrestres, au point que les meilleurs résultats actuels en laboratoire (25 % de rendement pour le Si cristallin, 27 % pour GaAs) sont assez proches des limites théoriques. Plusieurs recherches ont ainsi pu être menées sur les cellules sur silicium cristallin ou amorphe, cellules à base de chalcogénures et autres composés, et plus récemment sur les cellules organiques, à colorants ou hybrides. En fait, les cellules à base de silicium cristallin, avec des rendements de plus que 20 % sur des grandes surfaces, dominent largement le marché du photovoltaïque. Cependant, leur coût élevé – en grande partie lié au coût de la matière première – a permis le développement de cellules en couche mince à base de silicium amorphe et dérivés (polymorphe, micro- ou polycristallin) ou à base de CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ou CdTe (tellure de cadmium). Les premières ont l'avantage d'être peu chères mais présentent des rendements de conversion faibles (< 10 %), alors que les secondes permettent des rendements élevés (> 16 %) mais leur développement à très grande échelle (au-delà d'une capacité installée de 20 TW environ) pourrait être limité par la rareté de l'indium ou du tellure ; aussi des solutions de substitution sont-elles en cours d'étude.

Depuis quelques années sont apparues également les cellules à colorants – principalement des structures mésoporeuses d'oxyde de titane baignant dans un électrolyte liquide – qui se démarquent par la simplicité de fabrication, le faible coût et un rendement convenable (~ 11 %). Le remplacement de l'électrolyte liquide par des gels permettra d'éviter les problèmes d'étanchéité et donc de fiabilité. Plus récemment, grâce au développement remarquable des diodes lumineuses organiques (OLED), des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère ou petites molécules sont en plein essor, et les progrès en termes de rendement de conversion et de stabilité sont notables [6]. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à l'article de Daniel Lincot publié dans le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* consacré aux matériaux [7].

De manière générale, les nanomatériaux apportent de nouvelles solutions pour la réalisation des matériaux et dispositifs. Leur utilisation permet de concevoir des procédés plus rapides pour la fabrication de couches minces, et donc d'amortir les équipements plus facilement. Comme les nanomatériaux sont plus réactifs que les mêmes

composés à l'état massif, on peut envisager des procédés à plus basse température. Enfin, les nanoparticules peuvent être générées en grandes quantités et à bas coût par des procédés de type génie chimique, par exemple en solution aqueuse, ce qui permet d'envisager des méthodes de synthèse des semi-conducteurs radicalement différentes. Les nanomatériaux présentent donc déjà un apport non négligeable aux filières actuelles en couches minces.

Malgré les progrès importants en termes de rendement sur les cellules à simple bande interdite, on est loin du rendement thermodynamique limite théorique (*encadré 2*). Les opportunités offertes par la nanotechnologie et la nanoscience prétendent pouvoir fournir les modèles physiques pour s'approcher de cette limite. Les concepts, expériences et facteurs limitant seront décrits ci-après.

Vers les cellules photovoltaïques à base de nanomatériaux inorganiques

Les deux principaux mécanismes de perte dans les cellules à simple gap sont l'incapacité à absorber des photons dont l'énergie est plus faible que celle de la bande interdite ou gap, et la thermalisation des photons d'énergie supérieure au gap (voir *encadrés 1 et 2*). À eux deux, ces mécanismes sont à l'origine de 50 % des pertes dans les cellules conventionnelles telles que celles sur silicium. La solution est de multiplier les niveaux d'énergie (au lieu de 1) pour convertir efficacement plus de photons. Plusieurs approches peuvent être appliquées : augmenter le nombre de jonctions, générer des charges multiples par des photons de grande énergie ou absorber les photons de faible énergie, et capturer les charges avant leur thermalisation. Nous expliciterons les différentes possibilités qui impliquent des nanomatériaux, en rappellerons leur principe et en donnant quelques exemples de réalisation quand ils existent.

Cellules solaires à multi-jonctions ou tandem

L'utilisation de multiples niveaux d'énergie pour absorber les différentes parties du spectre solaire (*figure 1a*) peut être appliquée à différents matériaux et composants. Par exemple, le principe de la cellule à multi-jonctions est l'empilement de plusieurs cellules de gaps décroissants (*figure 1b*), chacune optimisée pour une partie différente

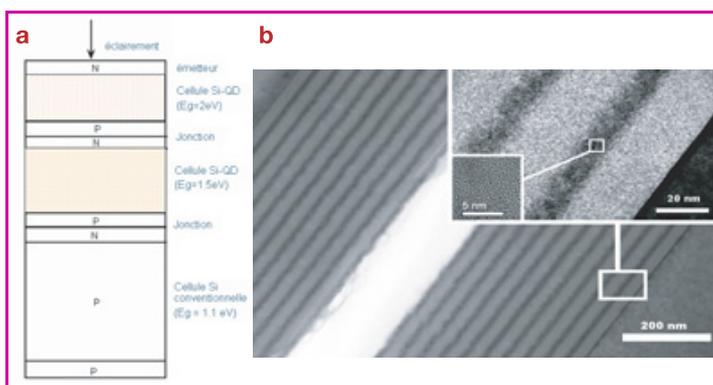


Figure 2 - (a) Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » ; (b) Image en section obtenue par microscopie électronique en transmission montrant le réseau de couches alternées de films de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium. Les couches de nitrure de silicium contiennent des nanoparticules (ou boîtes quantiques, QD) de silicium. C'est la démonstration vers la réalisation de la structure (a).

du spectre solaire. Le rendement limite théorique de telles structures dépend du nombre de sous-cellules dans le composant. Pour 1, 2, 3, 4 et ∞ sous-cellules, le rendement de conversion est respectivement de 31, 42,5, 48,6, 52,5 et 68,2 % sous un soleil*, et 40,8, 55,5, 63,2, 67,9 et 86,8 % sous très forte concentration*. Ainsi, le rendement augmente avec le nombre de sous-cellules dans les deux cas, mais le gain apporté par chaque sous-cellule supplémentaire décroît en fonction de $1/n$ [8].

Le plus haut rendement expérimental par cette approche est obtenu avec des monocristaux en semi-conducteurs III-V (combinant un élément de la colonne IIIb et de la colonne Vb de la classification périodique). La croissance monolithique de l'empilement est effectuée par procédés d'hétéro-épitaxie, consistant en une reproduction de la structure cristalline et du paramètre de maille lors de la croissance, même en changeant de matériau. En utilisant par exemple une triple jonction en GaIn/GaInAs/Ge [9] obtenue par épitaxie à jet moléculaire (MBE), il a été possible d'atteindre sous concentration un rendement supérieur à 40 % sous 240 soleils, avec un potentiel vers 50 % en cas de maîtrise parfaite de la croissance et adaptation de courants de sortie des cellules connectées en série. Le schéma de la structure est montré sur la *figure 1b*. Ce progrès a ainsi été possible grâce au contrôle très précis des jonctions tunnel dont les dimensions sont nanométriques et qui assurent le passage du courant d'une sous-cellule à l'autre sans pertes. Augmenter le nombre de cellules imposera des contraintes supplémentaires sur ces jonctions nanométriques, mais c'est le prix à payer pour un rendement très élevé. Cependant, compte tenu de leur coût de fabrication lié essentiellement au type de matériaux (semi-conducteur III-V) et de méthodes (MBE...), ces cellules ne sont attractives économiquement que pour une utilisation sous concentration.

Ce concept devrait pouvoir être étendu à des systèmes moins chers et plus exploratoires. Le plus excitant pourrait être les tandems à base de silicium, combinant Si en couche mince et Si nanocristallin pour tirer avantage du confinement quantique (*figure 2*). L'ingénierie de la bande interdite peut se faire en utilisant des puits quantiques (QW pour « quantum well ») ou boîtes quantiques (QD pour « quantum dots ») en silicium de différentes dimensions insérés dans des couches de diélectriques (*figure 2b*) tels que SiO₂, SiN ou SiC [10]. Le concept exploite la propriété physique de la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction de la taille,

dans le domaine nanométrique, grâce au confinement quantique. Pour des QW ou QD très rapprochés, une vraie mini-bande énergétique est formée, créant effectivement un matériau à plus grand gap. Pour des QD de 2 nm (QW de 1 nm), un gap effectif de 1,7 eV peut être obtenu, idéal pour une cellule tandem sur silicium.

Les avantages évidents sont de ne pas utiliser de produits toxiques ou rares, d'employer les technologies de la microélectronique et de faciliter le recyclage. Les films diélectriques contenant les nanoparticules peuvent être formés par pulvérisation ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi d'un recuit à des températures élevées pour cristalliser les QD par exemple. Les QW en silicium peuvent être formés par croissance CVD en utilisant comme catalyseur des métaux tel l'or. Des calculs ont montré que ce type de cellules pourrait fournir des rendements dépassant 50 % dans le cas de trois terminaux, bien supérieurs à la valeur théorique optimale de 29 %. Plusieurs études sont encore en cours pour valider le concept et concernent l'ingénierie des procédés (maîtrise de la taille, de la densité, des distances...), la réduction des défauts de structure et la fabrication des cellules.

Cellules solaires à niveaux intermédiaires

L'approche consiste à introduire un ou plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite tels qu'ils absorbent les photons de faible énergie, en parallèle avec le fonctionnement normal de la cellule à simple gap. Ces sous-bandes absorbantes additionnelles peuvent exister sous forme de niveaux d'énergie discrets ou sous forme d'une bande continue semi-métallique, isolée des bandes de conduction et de valence de la cellule principale. Un tel composant a le même rendement théorique limite que celui d'une cellule tandem à trois niveaux (63 % sous concentration maximale, 48 % sous un soleil).

Parmi les tentatives de réalisation des cellules à niveaux intermédiaires, on peut citer l'utilisation de multiples puits quantiques (QWSC) [11]. La *figure 3* montre un schéma du diagramme de bande d'une cellule incluant les deux puits quantiques. Ces puits sont des couches de quelques nanomètres d'épaisseur d'un matériau à faible énergie de

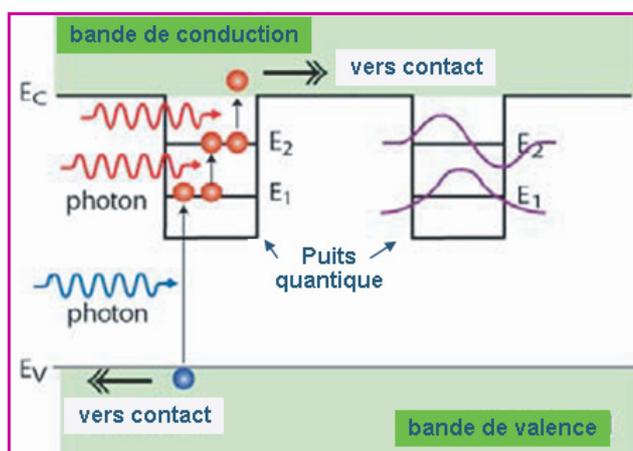


Figure 3 - Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à puits quantiques.

Dans un semi-conducteur de grand gap est inséré un réseau de semi-conducteur d'épaisseur nanométrique et de plus faible gap. Les photons de plus faibles énergies que celle de la bande interdite du semi-conducteur principal seront absorbés et généreront également des porteurs de charges électrons et trous.

bande interdite (BI) dans un matériau à grande énergie de BI. Ceci étend l'absorption de la structure en dessous de l'énergie gap du matériau massif puisque ces photons de plus faibles énergies peuvent également générer des paires électrons/trous. Plusieurs structures ont été réalisées expérimentalement (par MBE par exemple), en particulier par insertion de multicouches nanométriques de matériaux InGaAs, InAsP ou InGaAsP séparées par des couches nanométriques de matériau InP ou GaAs. Cependant, l'apport attendu en rendement est très faible, en partie à cause de la différence d'accord de maille cristalline entre les multicouches qui induit des défauts cristallographiques. Pour palier en partie à ce problème de croissance, mais également pour améliorer la probabilité de transition des porteurs et réduire la recombinaison radiative, des structures plus compliquées où les contraintes sont compensées consistant en des puits quantiques à différentes bandes interdites ont été fabriquées en faisant varier les matériaux ou la composition pour un même matériau [12]. Les travaux récents sont orientés vers le développement de structures photovoltaïques à base de boîtes quantiques [11] qui permettent d'espérer un gain à la fois en tension et en courant, par des effets soit de « bande intermédiaire », soit de « porteurs chauds », décrits plus loin.

Dans le cas particulier où les boîtes quantiques sont suffisamment proches spatialement les unes des autres, leurs fonctions d'onde respectives se recouvrent (figure 4b), et dans le cas d'hétérojonction de type II, cela donnera naissance à une bande métallique intermédiaire à moitié pleine. Ainsi, des photons de plus faible énergie pourraient facilement être absorbés et donc participer à la création de porteurs supplémentaires, pourvu que la recombinaison (ou processus inverse de la génération) soit totalement annihilée. Des rendements dépassant 55 % sont alors théoriquement possibles en choisissant correctement la position de l'énergie de la bande intermédiaire, elle-même contrôlée par les propriétés des boîtes quantiques. Les rendements de ces structures sont même bien supérieurs à ceux attendus de la structure tandem à plusieurs semi-conducteurs de différentes bandes interdites. Le choix des matériaux adéquats d'une part et la réalisation effective d'une telle structure d'autre part sont les facteurs clés de la réussite d'un tel concept, qui pourrait révolutionner le développement des cellules photovoltaïques de demain.

Cellules solaires à multi-génération de charges

Obtenir plus qu'un exciton (paire électron/trou) à partir d'un seul photon d'excitation est le rêve de tout « photovoltaïcien » ! C'est le concept de multi-génération

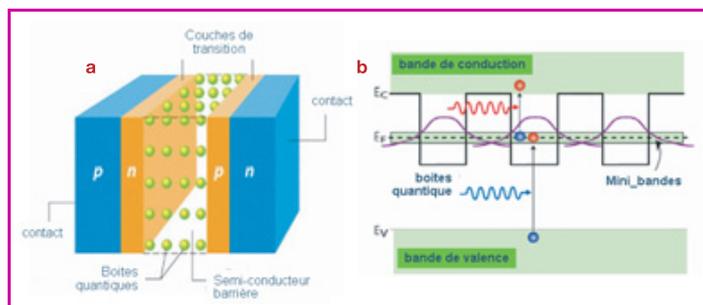


Figure 4 - (a) Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques; (b) Structure de bande en présence de boîtes quantiques suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde (figurées en violet) se chevauchent, donnant naissance à une bande métallique intermédiaire.

d'excitons (MEG). Ceci a été montré très récemment dans le cas de l'excitation d'une boîte quantique par un photon de grande énergie. En effet, dans un QD, le confinement des porteurs combiné à la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous engendre une augmentation importante du taux des processus Auger*. Ainsi un photon de très grande énergie va créer un premier exciton, et l'énergie qu'il cède lors de sa désexcitation est fournie au système pour générer un autre exciton, qui en se désexcitant fournit son énergie pour créer un exciton, qui... (figure 5). Ce procédé a été observé après excitation par un seul photon dans le cas de QD de PbS, PbSe, PbTe, CdSe ou InAs, avec génération de jusqu'à huit excitons !

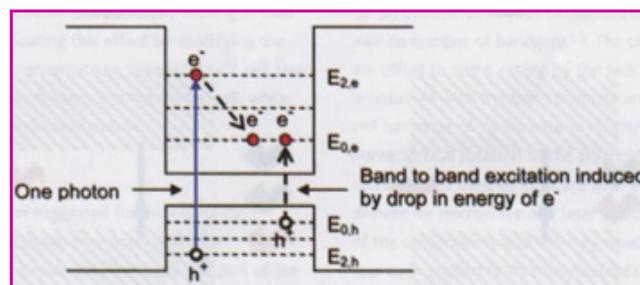


Figure 5 - Multi-génération de porteurs dans les boîtes quantiques (QD).

Un photon de grande énergie est absorbé à un niveau élevé d'énergie dans le QD, qui décroît alors en deux ou trois paires électrons/trous (également appelées excitons) au premier niveau d'énergie. L'énergie est conservée mais la conservation du moment est relaxée.

Beaucoup plus intéressant est que la multi-génération d'excitons a été observée pour la première fois sur silicium. Cette découverte est un pas gigantesque vers la réalisation de cellules photovoltaïques de 3^e génération, avec des rendements potentiels de 42 % sous un soleil. Cependant, il reste encore à voir comment rendre par exemple ces nanoparticules de silicium compatibles avec d'autres matériaux, et surtout comment dissocier efficacement les excitons en charges élémentaires (électron et trous) et les amener jusqu'aux contacts.

Cellules à conversion photonique

Les principales difficultés avec les cellules à bande intermédiaire et à multi-génération sont qu'elles exigent d'excellentes propriétés optiques et électriques pour réduire les recombinaisons non radiatives et permettre le transport des porteurs de charges. La séparation de ces fonctions en éléments distincts dans un même composant pourrait faciliter la fabrication des cellules. D'autre part, la principale limitation des rendements photovoltaïques provient de la nature polychromatique du spectre. Ainsi potentiellement, la modification du spectre solaire incident pourrait permettre à une cellule standard d'atteindre un très haut rendement. Le problème est alors de créer un composant qui absorbe un photon d'énergie égale à au moins deux fois celle du gap du semi-conducteur utilisé et émette deux photons incidents dans la cellule (« down-converter » ou DC), ou qui absorbe au moins deux photons d'énergie inférieure à celle du gap et émette un photon d'énergie au-dessus du gap (« up-converter » ou UC) (figure 6). Dans les deux cas, les photons résultant ont une énergie juste au-dessus de la bande interdite du semi-conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement. Ainsi, aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire,

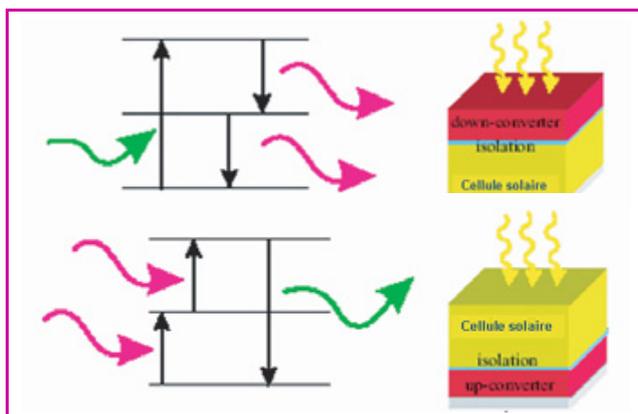


Figure 6 - Principe de la modification du spectre par down- et up-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules.

contrairement au cas des cellules à impuretés [13] ou à bande intermédiaire [14] ; il n'y a pas non plus réalisation d'une structure compliquée comme les cellules tandem [9] ou à puits [15-16] ou boîtes quantiques [17-18], mentionnées précédemment. D'un point de vue purement théorique, les approches DC et UC semblent très prometteuses [2-3] puisque des rendements de 35-40 % sous concentration ont été calculés. Cependant, il existe peu de développements expérimentaux impliquant des nanomatériaux.

La couche DC est placée sur la face avant d'une cellule standard et peut rehausser le courant en convertissant les photons ultraviolets (UV) en plusieurs photons visibles. Cependant, le concept DC exige que plus de photons visibles soient émis que de photons de grande énergie absorbés, c'est-à-dire que le rendement quantique externe doit être supérieur à 1. Des rendements quantiques élevés (mais encore inférieurs à 1) sont mis en évidence par des matériaux luminescents. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de concentrateur à base de pointes quantiques (QD) [19]. Ces structures QD sont des cristaux semi-conducteurs de tailles nanométriques à partir desquelles la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par leur taille due au confinement quantique [20]. Ainsi, l'utilisation d'une couche contenant des QD en CdSe (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium multicristallin a montré une augmentation du courant de circuit de ~ 28 % et un rehaussement relatif du rendement de ~ 6 % [21] dans le cas d'un rayonnement AM1.5 diffus*. Pour des raisons de neutralité chimique, le silicium poreux (p-Si) peut être un bon choix pour le concept DC appliqué aux cellules Si car il permet d'atteindre des rendements quantiques externes en photoluminescence relativement élevés (1 à 10 %) [22]. Il a été utilisé par le passé mais son principal défaut est l'instabilité du rendement de photoluminescence à température ambiante. D'autre part, une structure inhomogène et de piètres propriétés mécaniques réduisaient fortement l'intérêt de p-Si pour les applications pratiques [23]. Cette luminescence dans le silicium poreux a cependant relancé l'étude intensive de films transparents comprenant des nanocristaux de silicium [24]. Ainsi, des analyses de photoluminescence à température ambiante sur des couches ncSi-SiO₂ (nc pour nanocristaux) obtenues par pulvérisation ont mis en évidence des spectres émettant fortement dans le visible quand elles sont excitées à la lumière UV. Les ncSi peuvent être fabriqués *ex situ* à partir de silicium poreux réduit en poudre et placés dans une suspension liquide siliceuse SiO₂ avant d'être déposés par

centrifugation sur la cellule solaire, ou *in situ* par dépôt de couches de nitrure de silicium (SiN_x:H) riches en silicium et recuit thermique pour assurer la démixtion [25]. Par ailleurs, la multi-génération d'excitons discutée précédemment peut également être adaptée à produire une couche DC.

Cependant, comme excéder l'unité est difficile mais certainement pas impossible, les recherches se sont focalisées sur le concept UC. Placée en dessous d'une cellule conventionnelle, une couche UC peut rehausser fortement le courant, transformant les photons de faible énergie qui sont normalement non absorbés. Comme la couche UC n'interfère pas avec la radiation lumineuse arrivant sur la face avant, même une faible efficacité d'UC engendre un faible courant et donc un rendement plus élevé. Les couches UC les plus usuelles contiennent des terres rares telles que l'erbium. La couche UC est souvent une matrice (telle que ZnO, TiO₂...) dopée par l'erbium. L'absorption de photons à 1 500 nm par l'erbium engendre une émission d'up-conversion de photons à 980 nm, au-dessus du gap du silicium. Une faible mais mesurable augmentation de courant a été détectée par ce principe. Cependant, l'étroite largeur de bande d'absorption ne permet pas à ce jour d'obtenir des gains en rendement significatifs.

Cellules solaires à porteurs chauds

Une autre option pour augmenter le rendement est de permettre l'absorption d'un grand nombre de photons énergétiques et de collecter les porteurs photogénérés avant qu'ils ne se thermalisent – c'est-à-dire qu'ils donnent une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur (émission de phonons). Le concept sous-jacent à ces cellules est de ralentir la vitesse de refroidissement des porteurs photoexcités et d'assurer leur collecte, alors qu'ils sont encore à des grandes énergies (« chauds »). En plus d'un matériau absorbant qui ralentit le taux de relaxation des porteurs, une cellule à porteurs chauds doit permettre l'extraction de porteurs du composant vers les contacts qui n'acceptent qu'un domaine d'énergie étroit (contacts à énergie sélective), comme illustré sur la figure 7.

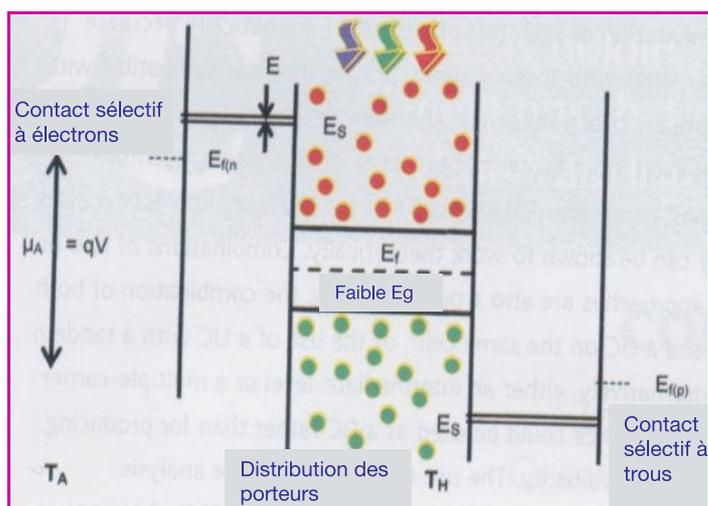


Figure 7 - Diagramme de bandes d'énergie d'une cellule à porteurs chauds. Les photons solaires sont absorbés dans la partie centrale où se forme un gaz d'électrons chauds (à une température différente de celle du réseau). Leur excédent d'énergie cinétique leur permet d'être récupérés à une énergie supérieure à celle du bord de bande de conduction (pour les électrons) ou de valence (pour les trous). La sélectivité en énergie du contact est la condition pour que la distribution de porteurs chauds ne chauffe pas les contacts, qui doivent rester à la température la plus basse possible.

Encore une fois, la nanotechnologie, et en particulier les nanocristaux de silicium, peuvent apporter leur contribution via la discrétisation (voir encadré 2, figure c) des niveaux d'énergie due au confinement quantique. Ces Si-QD peuvent servir pour les « contacts sélectifs ». Concernant les matériaux absorbants, les semi-conducteurs GaN et InN ont pu montrer quelques propriétés quant à la relaxation très lente des porteurs. Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et cela prendra du temps avant que les cellules à porteurs chauds ne soient disponibles.

Dans un tel dispositif, les porteurs générés dans l'absorbeur ne se thermalisent pas instantanément avec le réseau à la température T_A mais forment de manière transitoire un gaz d'électrons et de trous « chauds » [26] : leur distribution correspond à une température $T_H > T_A$. Si ces porteurs peuvent être collectés rapidement via un niveau étroit en énergie (figure 7), le flux de chaleur avec les contacts sont minimaux et la transformation de l'énergie cinétique du gaz chaud en énergie potentielle électrique est optimale [27]. Le système fonctionne en fait comme un élément thermoélectrique idéal, et c'est l'un des concepts les plus élégants proposés actuellement.

Les calculs de la limite de rendement donnent des valeurs très proches de celles obtenues avec un dispositif multi-jonctions contenant une infinité de cellules, chacune adaptée à une fraction du spectre, et ce quelle que soit la concentration [28] et pour un dispositif de conception beaucoup plus simple : il s'agit donc en quelque sorte du dispositif ultime de conversion de l'énergie solaire.

Aucune cellule à porteurs chauds n'a encore été réalisée ; cependant, des mesures de vitesse de thermalisation de porteurs chauds ont été faites dans les semi-conducteurs usuels et les métaux.

Les mesures dans les semi-conducteurs usuels montrent que les porteurs chauds se thermalisent en quelques picosecondes. Deux faits importants ont été découverts dans les années 90 : le temps de thermalisation, qui doit correspondre au temps caractéristique d'émission de phonons, est fortement influencé à la fois par le niveau d'injection (i.e. l'intensité de l'excitation lumineuse) et par des effets de confinement. Il apparaît donc que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans des nanostructures à un niveau suffisant d'illumination. Si l'on prend en compte la thermalisation des porteurs dans les modèles de cellule à porteur chauds, on obtient des rendements pratiquement atteignables qui pourraient dépasser 50 % sous concentration dans des matériaux technologiquement accessibles.

La valeur de 50 % de rendement correspond à une faisabilité à la limite des possibilités actuelles. Enfin, le rendement de conversion est très sensible à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques meV, car ils introduisent alors une perte thermique par transfert de chaleur. Plus que la vitesse de thermalisation, la réalisation de contacts efficaces risque d'être le point délicat dans la fabrication de ces dispositifs.

Conclusions

L'implication des nanomatériaux et nanotechnologies dans le domaine de la conversion photovoltaïque en est encore à ses balbutiements. En effet, au contraire de certaines applications en électronique ou optique pour lesquelles les nanomatériaux sont déjà une réalité (mémoires non volatiles, diodes électroluminescentes...), cela demandera encore du temps pour que les structures nanométriques soient capables

à la fois d'absorber efficacement la radiation lumineuses, de la convertir en excitons, puis d'assurer l'extraction des charges après leur séparation. Plusieurs composants utilisent la flexibilité unique offerte par les nanofils et les boîtes quantiques pour assurer ces fonctions. Plusieurs années de recherche et développement sont encore nécessaires pour assurer une ingénierie des nanostructures afin qu'elles deviennent une réalité technologique et industrielle. C'est un défi et une gageure pour tous les chercheurs et ingénieurs afin de permettre aux cellules photovoltaïques à base de nanomatériaux de passer du rêve à la réalité.

Notes et références

- * Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans l'annexe téléchargeable librement sur Internet (www.lactualitechimique.org, page liée à l'article).
- [1] Advanced materials for inorganic photovoltaics, R.T. Collins, A. Slaoui (eds), *MRS Bulletin*, mars 2007, 32(3).
 - [2] En considérant le Soleil comme la source chaude à 6 000 K et la Terre comme source froide à 300 K, c'est le rendement d'un cycle de Carnot. Un raisonnement plus rigoureux donne une valeur limite de 93,3 % dans ces conditions.
 - [3] Green M.A., Emery K., King D.L., Hishikawa Y., Warta W., Solar cell efficiency tables (version 28), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2006, 14, p. 455.
 - [4] Shockley W., Queisser H.J., Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, p. 510.
 - [5] Würfel P., *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
 - [6] Organic photovoltaics, S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G.E. Jabbour (eds), *MRS Bulletin*, janv. 2005, 30(1).
 - [7] Lincot D., Matériaux pour la conversion photovoltaïque, *L'Act. Chim.*, N° spécial « Les matériaux : du fondamental aux applications », mars 2002, p. 144.
 - [8] Green M.A., *Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Efficiency at Low Cost*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
 - [9] Karam N.H. et al., IEEE TED-46, 1999, p. 2116.
 - [10] Conibeer G. et al., *Thin Solid Films*, 2005, 654, p. 51.
 - [11] Nozik J., Photovoltaic for the 21st Century, *Proc. of ECS*, Washington, 2001.
 - [12] Kiravittaya S. et al., *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 2001, 68, p. 89.
 - [13] Green M.A., *Proceeding of 16th European Photovoltaic Conference* (Glasgow, mai 2000).
 - [14] Luque A. et al., *Sol. Energy Materials & Sol. Cells*, 2005, 87, p. 467.
 - [15] Barnham K.W.J., Duggan G., *J. Appl. Phys.*, 1990, 67, p. 3490.
 - [16] Kiravittaya S. et al., 28th IEEE PVSC, 2000, p. 818.
 - [17] Nozik J., Photovoltaic for the 21st Century, *Proc. of ECS*, Washington, 2001.
 - [18] Aroutinian V. et al., *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, p. 2268.
 - [19] Chatten A.J., Barnham K.W.J., Buxton B.F., Ekins-Daukes N.J., Malik M.A., *Proc. WPEC3*, 2003.
 - [20] Gaponenko S.V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, 1998.
 - [21] Van Stark W.G.J.H., *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, p. 151117.
 - [22] Hirschman K.D. et al., *Nature*, 1996, 384, p. 338.
 - [23] Stalmans L. et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, 58, p. 237.
 - [24] Švrček V., Slaoui A., Muller J.-C., 3rd World Conf. on PV Energy Conversion, Osaka, Japon, mai 2003.
 - [25] Zerga A., Carrada M., Amann-Liess M., Slaoui A., *Physica E*, 2007.
 - [26] L'émission de phonons est typiquement de 0,1 ps dans les semi-conducteurs usuels.
 - [27] Ross R.T., Nozik A.J., *J. Appl. Phys.*, 1982, 53, p. 3813.
 - [28] Green M.A., *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer, Berlin, 2003.



A. Slaoui

Abdelilah Slaoui

est directeur de recherche CNRS et responsable du groupe Photovoltaïque, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, InESS-CNRS-ULP, Strasbourg*.

Jean-François Guillemoles

est directeur de recherche CNRS et responsable du projet « Photovoltaïque-Haut rendement », Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP), CNRS-EDF-ENSCP, Chatou**.



J.-F. Guillemoles

* InESS-CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 20 CR, 67037 Strasbourg Cedex 2. Courriel : abdelilah.slaoui@iness.c-strasbourg.fr

** IRDEP, UMR 7174, CNRS-EDF-ENSCP, EDF R & D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex. Courriel : jf-guillemoles@enscp.fr