

# L'énergie photovoltaïque : les responsabilités nouvelles de la chimie !

Daniel Lincot

**Résumé** La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît un développement industriel très rapide. La chimie y joue un rôle de plus en plus important, illustré par des exemples concrets issus des différentes filières actuelles (silicium cristallin ; couches minces basées sur le silicium amorphe, le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , et le tellure de cadmium  $\text{CdTe}$ ) et par son implication fondamentale dans le développement récent des filières organiques ou hybrides. À partir des questions allant de la purification des matériaux, des procédés de fabrication, des propriétés fondamentales des matériaux et des interfaces, jusqu'aux nouveaux concepts inspirés de la photosynthèse, quelques grandes lignes d'action à venir pour la chimie sont dessinées dans cet article.

**Mots-clés** **Énergie solaire photovoltaïque, cellules solaires, couches minces, procédés chimiques, CIGS, photovoltaïque organique, cellules à colorants, procédés chimiques.**

**Abstract** **Photovoltaics: a new responsibility for chemistry**  
Photovoltaics is experiencing an accelerated industrial development. Chemistry is more and more involved as illustrated and analyzed through selected examples taken from present solar cell technologies as crystalline silicon, thin film silicon, copper indium gallium diselenide (CIGS), cadmium telluride (CdTe) and more recently organic and nanostructured hybrid based junctions. New avenues for chemistry are highlighted in this article from issues related to purification of materials, processes, engineering of complex materials and interfaces, and new concepts as those inspired from photosynthesis.

**Keywords** **Photovoltaic solar energy, solar cells, thin films, chemical processes, silicon, CIGS, organic photovoltaics, dye cells.**

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît un développement impressionnant depuis quelques années, avec des taux de croissance de la production de modules supérieure à 40 % par an, pour atteindre près de 12 GW en 2009, et ce malgré la crise financière (*figure 1*). En 2010, ce sont même 27 GW qui ont été produits [1], soit une progression stupéfiante de près de 120 %, et l'équivalent en puissance crête d'une vingtaine de tranches nucléaires ! Avec de tels taux de croissance, le photovoltaïque devrait sortir rapidement de sa marginalité en tant que source d'énergie (actuellement moins de 0,1 % de l'électricité produite au niveau mondial, mais déjà 2 % en Allemagne) pour prendre une part significative et croissante dans l'approvisionnement énergétique. Les prévisions tablent sur la possibilité d'atteindre entre 3 et 12 % de la production d'électricité en Europe en 2020, en fonction de scénarios dits « conservatifs » ou « volontaristes » [2].

La compétitivité du photovoltaïque avec le coût de l'électricité fournie par le réseau, appelée « parité réseau », qui marquera le développement autonome de cette énergie dans le paysage énergétique, est prévue entre 2015 et 2020 en Europe. Ce développement s'accompagne d'une effervescence sans précédent dans tous les aspects du secteur, des études fondamentales aux procédés de fabrication, qui revisite de fond en comble les fondamentaux du domaine. Un

nouveau photovoltaïque est en train de naître qui s'écarte de ses marques classiques, nées de la physique des composants semi-conducteurs pour l'électronique, basée sur la jonction p-n au silicium, pour aborder des procédés nouveaux et même des concepts nouveaux. Dans cette mutation, une discipline souvent laissée pour compte au profit de la physique des matériaux et des composants, commence à briller

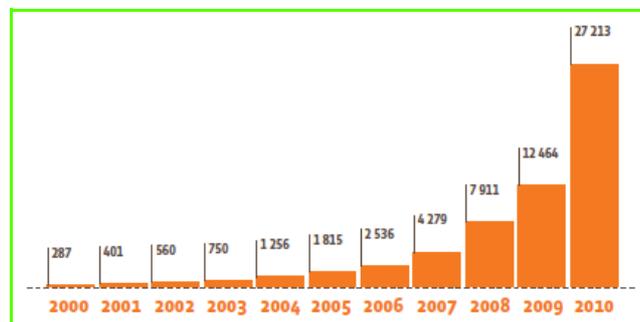


Figure 1 - Évolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques en MW crête entre 2000 et 2010. Source : *Photon International* (mars 2011).

D'après EurObserv'ER baromètre photovoltaïque d'avril 2011 [1], 7,4 GW ont été installés en Allemagne en 2010 et 719 MW en France (4<sup>e</sup> position européenne).

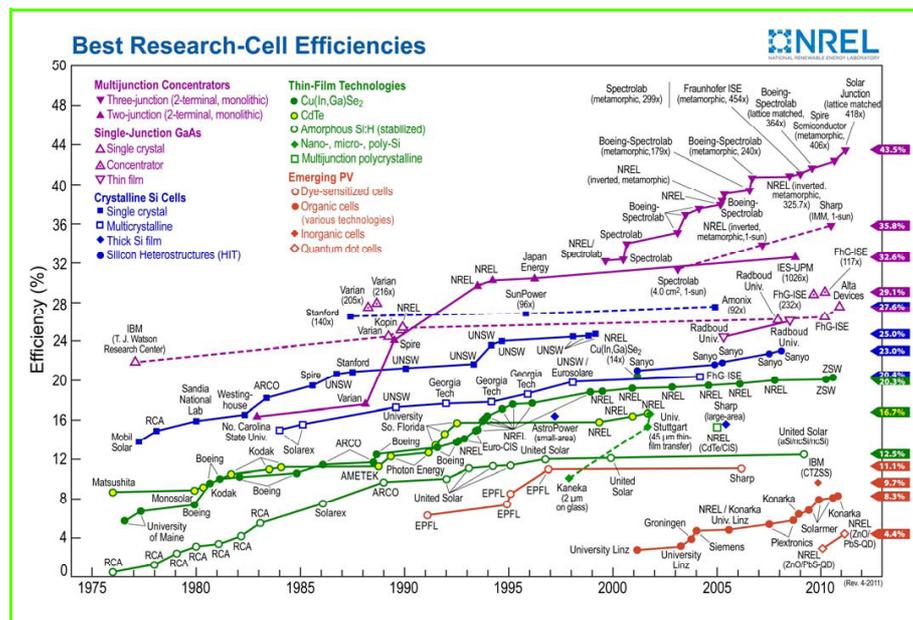


Figure 2 - Évolution des rendements record en laboratoire des différentes filières photovoltaïques.  
Source : National Renewable Energy Laboratory (États-Unis).

de mille feux : la chimie. En cette année internationale de la chimie, nous nous proposons d'illustrer cette place croissante de la chimie au travers de différents exemples, qu'il s'agisse des procédés, avec la purification et le dépôt du silicium par procédé plasma, des matériaux, avec le cas des couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium, et des nouveaux concepts dans le cas du photovoltaïque hybride organique/inorganique ou tout organique.

## Panorama des différentes technologies photovoltaïques

On trouvera une description plus complète des filières et matériaux photovoltaïques dans différents articles de revues, en particulier dans *L'Actualité Chimique* [3-7]. La figure 2 présente les différentes filières photovoltaïques actuellement développées sous la forme de la courbe des rendements record obtenus en laboratoire en fonction du temps. Les principales filières actuellement commercialisées sont les filières silicium (monocristallin et polycristallin) et les filières couches minces basées sur le silicium amorphe, le tellurure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe<sub>2</sub> noté CIS ou CIGS lorsque du gallium est partiellement substitué à l'indium). Cette dernière est appelée filière chalcopyrite en référence au minéral de même structure, CuFeS<sub>2</sub>. Les filières silicium cristallin sont les filières historiques du photovoltaïque, qui occupent actuellement entre 80 et 85 % du marché. Cependant, on assiste ces dernières années à la montée en puissance des filières couches minces, qui sont passées de 5 % en 2005 à près de 17 % en 2009. Celle-ci est essentiellement liée au développement de la filière CdTe, tandis que la croissance de la filière CIGS s'amorce en 2009 (1,7 %) et que celle du silicium en couches minces augmente plus lentement avec environ 5-6 % de parts de marché en 2009. Il s'agit dans le cas des filières couches minces, en particulier CdTe et CIGS, de la conséquence d'avancées majeures dans le domaine de la chimie des matériaux complexes et des interfaces.

En revenant à la figure 2, on peut constater que les rendements record de toutes ces filières sont situés entre 10 et

25 %. Une filière s'échappe du lot pour atteindre des rendements de près de 40 % (une valeur de 43 % vient même d'être annoncée) ; il s'agit de la filière basée sur les semi-conducteurs III-V à base de GaAs et fonctionnant sous forme de multijonctions. Cette filière illustre les possibilités d'augmentation très importante des rendements photovoltaïques, qui pourraient théoriquement atteindre 85 %. En effet, le processus fondamental de transfert photon-électron est particulièrement efficace. Enfin apparaissent des filières dites émergentes, basées sur l'utilisation de matériaux actifs organiques, sous forme moléculaire ou polymère, mais aussi de nanoparticules à effets quantiques. Le domaine en plein développement du photovoltaïque organique est sans nul doute le plus emblématique de l'irruption de la chimie dans le domaine du photovoltaïque ces dernières années. Il est intéressant de mentionner que ces nouvelles filières ont été qualifiées de « cellules de chimistes » lors de leur découverte !

## La filière silicium : de la distillation à la chimie des plasmas

### Les procédés d'élaboration

Le silicium est après l'oxygène le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Sa préparation passe par la carboréduction à haute température (2 000 °C) de la silice en silicium dit métallurgique (MG) de 99 % de pureté, qui va ensuite servir de base à la fabrication de nombreux matériaux industriels pour la métallurgie, les matériaux de structure ou l'électronique (alliage aluminium-magnésium, silicones, silice synthétique, silanes, céramiques, transistors...). La production totale s'élève à environ 1 million de tonnes par an (année 2000). Pour son utilisation dans l'industrie électronique, les conditions de pureté requises sont extrêmement draconiennes, au niveau de 99,999999 % (8N). Pour la préparation de ce silicium ultrapur (dit « electronic grade », EG), des procédés de purification par distillation/condensation à 500-600 °C ont été développés. Le traitement classique du Si-MG est effectué en présence d'acide chlorhydrique et forme du trichlorosilane gazeux, qui est ensuite redéposé sous forme de silicium 8N par dépôt chimique en phase vapeur en présence d'hydrogène. Ce silicium ultrapur a pendant longtemps été majoritairement associé à la production pour l'électronique, et son utilisation dans le photovoltaïque était alors un sous-produit de cette activité (tête et queue de lingots). À partir des années 2000, cette situation a commencé à évoluer rapidement ; en 2004 par exemple, pour une production totale de 28 000 t, 12 000 t étaient déjà destinées au photovoltaïque. Cela a entraîné une telle contrainte sur le photovoltaïque que l'on a même connu une période de « pénurie » de silicium entre 2004 et 2008. Elle a été levée avec la mise en place d'une industrie autonome de production de silicium ultrapur pour le photovoltaïque. En 2009, la situation était renversée avec 45 000 t pour le photovoltaïque et 28 000 t pour l'électronique. En 2010, cet écart s'est encore amplifié, avec environ 190 000 t pour le photovoltaïque pour

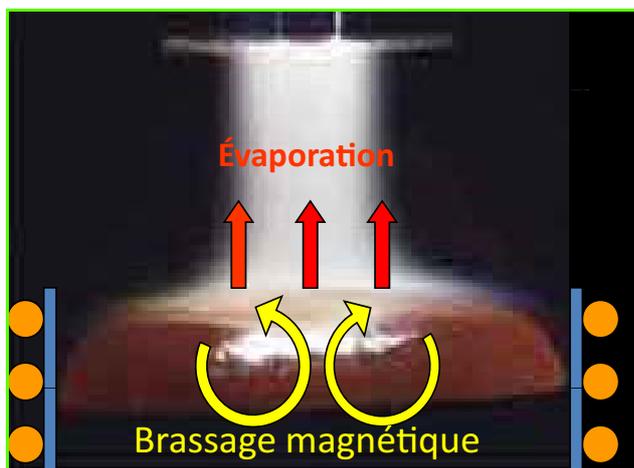


Figure 3 - Purification plasma du silicium fondu.  
Source : J. Amouroux, D. Morvan [8].

une production de 27 GW (en considérant 7 g de silicium utilisés pour un watt). Pour le photovoltaïque, une pureté moindre est en fait suffisante (6N) et une innovation majeure est venue avec l'introduction des procédés de purification plasma dans les années 1980, en particulier au LGPPTS à Chimie ParisTech/UMPC [8]. Pour cela, le silicium à purifier peut être introduit au sein d'un plasma RF oxygène argon, sous forme de particules solides traversant le plasma ou directement au-dessus du bain fondu. L'interface silicium fondu/plasma est alors le siège de réactions chimiques impliquant les impuretés qui sont éliminées par formation d'espèces volatiles (figure 3).

L'optimisation des conditions de plasma, en particulier sa composition, a fait l'objet de nombreuses études [8-9]. Celle-ci repose sur l'ajout à la fois d'oxygène et d'hydrogène au sein du plasma. Rapidement, les procédés plasma se sont développés industriellement sous forme de torches placées au-dessus des bains fondus directement dans les creusets de cristallisation utilisant du silicium EG dégradé. Récemment, une innovation majeure a été effectuée en France, en appliquant directement la purification plasma sur du silicium métallurgique sans passer par l'étape de distillation. Ces travaux effectués dans le cadre du projet Photosil à l'Institut national de l'énergie solaire (INES – collaboration CEA, CNRS, Apollon Solar, Ferropem) ont permis d'obtenir des rendements photovoltaïques de près de 15 % [10] (tableau I).

Tableau I - Concentration d'impuretés résiduelles dans le silicium après traitement plasma de silicium métallurgique [10].

Élément	Al	B	Fe	Cu	P	Ti
(ppmw)	< 2	~ 0,3	< 2	< 2	~ 1	< 1

Avec ces nouvelles approches, un pan nouveau d'étude des propriétés du silicium a été ouvert, que l'on pourrait intituler « chimie des défauts dans le silicium ». Il remet en cause les idées reçues sur la nécessité d'utiliser des matériaux ultra purs ; des mécanismes de compensation défauts/impuretés peuvent en effet être mis en œuvre. Ainsi, au-delà d'une rupture potentielle majeure du coût de production du silicium, avec l'utilisation directe du silicium métallurgique s'ouvre un champ d'étude sur du silicium compensé et « low cost », où la part de la chimie tiendra un rôle fondamental.

De nouvelles avancées dans ce domaine pourraient résulter de l'introduction de l'électrochimie en milieu plasma.

Le plasma est dans ce cas analogue à un électrolyte dans lequel il est possible d'effectuer des réactions électrochimiques interfaciales. Il a été montré qu'il était possible d'accélérer les mécanismes d'élimination des impuretés par activation électrochimique [11]. Il s'agit là encore d'un champ nouveau pratiquement inexploré tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications photovoltaïques.

Un des handicaps majeurs de la filière au silicium cristallin – qui n'est pas insurmontable cependant compte tenu des progrès effectués et à venir sur les procédés de purification et de mise en œuvre – reste l'utilisation de plaquettes découpées à partir de lingots occasionnant une perte de matière importante et leur épaisseur de 180 à 200 microns. Il en résulte qu'il faut aujourd'hui environ 7 g de silicium par watt, ce qui est déjà mieux que 13 g en 2003. Les projections voient l'utilisation de moins de 3 g en 2020, montrant une marge importante de progression. L'idéal serait d'utiliser des procédés de coulage direct, comme le tirage en ruban, mais ceux-ci tardent à s'imposer.

### Les couches minces

Une autre alternative est cependant de passer directement à des technologies couches minces, utilisant près de cent fois moins de silicium et obtenues par dépôt direct plutôt que découpe.

Dans ce domaine, la chimie a également un rôle très important, en particulier pour la synthèse des couches minces de silicium déposées par PE-CVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Il s'agit dans ce cas de déposer des couches de silicium amorphe à partir de la décomposition du silane assistée par plasma (figure 4). Récemment, de nouveaux régimes de croissance ont été découverts, en particulier au sein de l'équipe de Père Roca i Cabarrocas à l'École polytechnique, qui font intervenir la croissance de clusters de silicium cristallin au sein de la matrice amorphe. Il en résulte la formation d'un matériau polyphasé appelé polymorphe. En jouant sur les mécanismes de croissance, il est ainsi possible de préparer toute une gamme de matériaux allant du silicium amorphe au silicium microcristallin [12]. Cette même équipe a également montré qu'il était possible d'obtenir la croissance épitaxiale de silicium en PE CVD dès 200 °C. Le point remarquable est que la présence de la phase cristalline améliore nettement les propriétés des matériaux. Contrairement au silicium cristallin classique, les joints de grains sont beaucoup moins pénalisants dans ces matériaux. La raison est attribuée à la passivation des liaisons pendantes de surface par l'hydrogène du plasma, en somme par l'enrobage des grains cristallins par du silicium amorphe ! Il en résulte également un renouveau du domaine avec le développement de cellules en couches minces microcristallines, qui sont en passe de créer une rupture technologique majeure dans le domaine des couches minces silicium. Un saut qualitatif dans le domaine a consisté à réaliser des doubles jonctions tandem combinant le silicium amorphe et le silicium microcristallin, appelées micromorphes, qui commencent à être commercialisées.

Enfin, pour clore ce bref chapitre sur le silicium, il est intéressant de mentionner les travaux qui s'engagent dans les procédés non traditionnels de préparation du silicium. Jusqu'à présent, le silicium métallurgique est préparé par réduction de silice géologique. Des chercheurs ont eu l'idée d'utiliser la silice contenue dans la biomasse. En fait, grâce à l'efficacité remarquable des processus de séparation

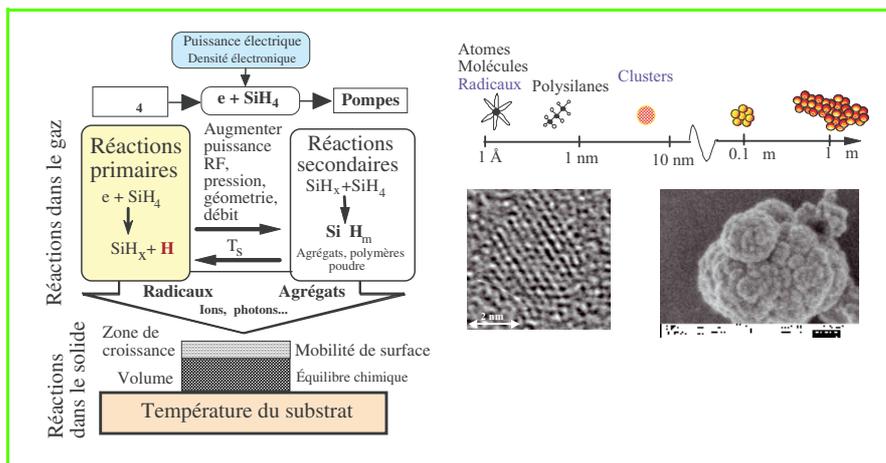


Figure 4 - Mécanismes de formation de silicium par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma.

À droite : espèces formées au sein du plasma en fonction de leur taille, visualisées par microscopie électronique. Sur la photo de gauche, on voit un cluster cristallisé au sein d'une matrice de silicium amorphe, correspondant à la structure dite « polymorphe ». Source : P. Roca i Cabarrocas, LPICM, Polytechnique [12].

biologiques, la silice contenue dans les plantes est déjà en partie purifiée vis-à-vis d'impuretés pénalisantes comme le bore. C'est le cas en particulier pour la silice produite à partir de la paille de riz. On voit que la biomasse pourrait devenir également une source d'éléments chimiques prépurifiés pour le photovoltaïque. Celle-ci pourrait aussi fournir le carbone nécessaire pour la réduction de la silice, ce qui dégradera cette étape de son impact actuel sur la production de CO<sub>2</sub> non renouvelable. Notons qu'il serait également possible de s'affranchir de l'étape de carboréduction en utilisant la réduction électrochimique, qui a fait l'objet de nombreux travaux il y a plusieurs décennies avant d'être abandonnée dans le contexte de l'époque. La question du changement climatique pourrait à l'avenir lui redonner ses chances.

## La filière des semi-conducteurs multinaires : à la conquête du tableau de Mendeleïev ?

Dans le monde des matériaux, il y a un vieil adage disant que plus il y a d'éléments et mieux c'est ; c'est en particulier la devise des conférences ICTMC (International conference on ternary and multinary compounds) qui, depuis les années 75, ont été le creuset des travaux sur les semi-conducteurs de type chalcopyrite, analogue du minéral CuFeS<sub>2</sub>, et en premier lieu du diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe<sub>2</sub>) qui pulvérise actuellement les records pour les cellules solaires en couches minces (20,3 % publiés en 2010), ce que personne n'aurait imaginé il y a quelques années. L'idée générale est que la combinaison de plusieurs éléments permet une plus grande flexibilité dans la recherche d'un optimum fonctionnel, mais aussi une stabilité accrue vis-à-vis des défauts, en particulier des écarts à la stœchiométrie. Dans le domaine du photovoltaïque, l'histoire a commencé (et continue) avec un semi-conducteur élémentaire de la colonne IV, le silicium. Un degré de liberté supplémentaire a été naturellement exploité en utilisant les alliages avec les autres éléments de la colonne IV, principalement le germanium (diminution de l'énergie de bande interdite) et le carbone (augmentation de la barrière d'énergie interdite). Sont également apparus les semi-conducteurs binaires III-V utilisant les colonnes adjacentes, avec pour matériau de base

le GaAs et l'ensemble de ses dérivés ternaires et quaternaires par substitution isovalente avec l'indium, le bore, l'aluminium d'un côté, et de l'autre l'arsenic, le phosphore et plus récemment l'azote (avec le succès que l'on sait pour le GaN). La palette des possibles s'est ouverte alors de façon spectaculaire avec une famille complète de matériaux allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, pouvant être dopés n, p et d'affinité électronique ajustable. Dans le domaine du photovoltaïque, cela a permis de fabriquer des cellules solaires à multijonctions, qui s'affranchissent de la limitation à environ 30 % du rendement des jonctions simples et permettent d'aller vers les très hauts rendements photovoltaïques comme le montre la figure 2, avec des valeurs actuellement de 42 % pour des triples jonctions fonctionnant sous concentration optique (300 à 500) et faites de pas moins de 32 couches épitaxiées ! L'inconvénient des matériaux III-V, comme pour le silicium, c'est

une faible tolérance aux défauts cristallins, en particulier aux joints de grains, ce qui oblige à les utiliser sous forme monocristalline et fait que leur application en couches minces polycristallines ne s'est pas développée. Cela est dû à un caractère covalent plus marqué des liaisons chimiques.

C'est en s'écartant d'un cran dans le tableau périodique qu'une rupture majeure a été faite, avec les matériaux II-VI, et en particulier avec le tellure de cadmium. Son caractère plus ionique fait qu'il possède une tendance marquée aux phénomènes d'auto-compensation, qui d'un côté le rendent plus difficile à doper (par rapport au silicium et aux III-V), mais qui lui confèrent une tolérance accrue aux défauts, en particulier aux joints de grains. Ainsi après traitement thermique en présence de chlorure de cadmium, une couche de CdTe de moindre qualité produite par de nombreuses méthodes se transforme en une couche de type p, compensée, ayant des qualités électroniques tout à fait compatibles avec le photovoltaïque (durée de vie, longueurs de diffusion des porteurs minoritaires) malgré son caractère polycristallin. Cette découverte, liée à la chimie du matériau, en particulier dans le système CdTe-CdCl<sub>2</sub>, a été un extraordinaire catalyseur de développement, au point qu'en quelques années, la filière CdTe a porté une entreprise qui n'apparaissait pas en 2005, n° 1 mondial en 2009 ! Une autre conséquence, et non des moindres, est qu'il devient possible de découpler la fonction de dépôt du matériau de celle de fonctionnalisation, alors que classiquement les deux sont faites en même temps, ce qui représente un avantage en termes de coût car cela permet d'utiliser des méthodes d'élaboration très rapides, voire atmosphériques comme l'électrolyse, la sérigraphie ou l'imprimerie, sans se préoccuper de la qualité électronique. C'est ainsi que les couches de CdTe sont déposées en phase vapeur à des vitesses de quelques microns par minute, par électrolyse, par sérigraphie... ces dernières méthodes constituant un champ complètement nouveau pour les chimistes, comme nous le verrons par la suite !

Mais revenons au fil conducteur du tableau périodique, en indiquant qu'avec le CuInSe<sub>2</sub>, une nouvelle étape était franchie dans ce cas en passant à des éléments provenant des colonnes I-III-VI. Là encore, comme pour le CdTe, se sont retrouvées des propriétés exceptionnelles de tolérance aux joints de grains, aux écarts à la composition idéale, pour des raisons similaires associées aux phénomènes

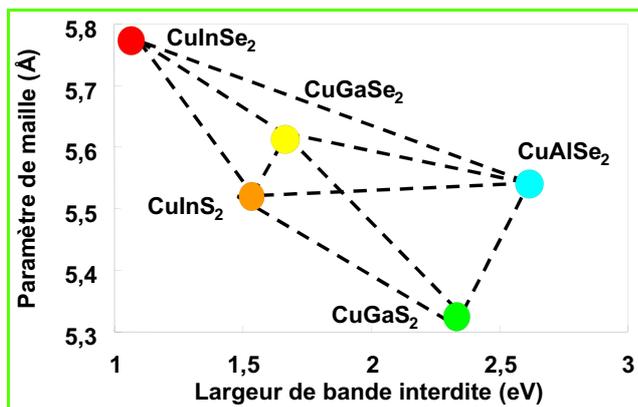


Figure 5 - Famille des semi-conducteurs composés du type chalcopyrite (I-III-VI<sub>2</sub>).

d'auto-compensation, qui font l'objet de nombreux travaux théoriques. De plus, le remplacement de l'élément II par le couple I-III a encore ouvert la souplesse structurale du matériau, avec une tolérance aux écarts à la molécularité dans le sens d'un excès d'indium, de plusieurs %, par formation de complexes lacunes de cuivre-sélénium. Peu à peu, par touches successives, le matériau de base s'est élargi avec ses substitutions isovalentes (Cu,Ag)(In,Ga,Al)(S,Se)<sub>2</sub> (figure 5) qui, un peu comme les composés III-V, ont permis un champ très large de choix des propriétés.

Plusieurs filières photovoltaïques sont ainsi nées, basées sur le sulfure CuInS<sub>2</sub>, et surtout sur le Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> qui donne les performances les plus élevées. Le dispositif complet met en œuvre la combinaison avec une couche mince de molybdène comme contact arrière déposée sur verre de vitre, une couche de sulfure de cadmium, de zinc ou d'indium de quelques dizaines de nm d'épaisseur en face avant, dite couche tampon, suivie d'une couche d'oxyde de zinc transparente conductrice en surface (figure 6). Aux propriétés chimiques et électroniques remarquables de la couche de CIGS, incluant les joints de grains, s'ajoute aussi le comportement remarquable des interfaces entre les différentes couches, qui peuvent rassembler une dizaine d'éléments sur quelques dizaines de nanomètres. Ces interfaces sont le siège de réactions d'échange et d'interdiffusion qui contribuent à l'obtention des performances optimales. Ce domaine offre un champ d'exploration de premier plan sur la chimie des interfaces et l'étude des corrélations structure-composition-proprietés.

La chimie a également permis des avancées décisives dans le domaine des procédés d'élaboration. La première a été l'élaboration de la couche tampon par dépôt chimique en solution (dite CBD pour « chemical bath deposition », basée sur la précipitation hétérogène du sulfure métallique par hydrolyse lente de la thiourée en milieu basique et complexant), qui supplante depuis quinze ans toutes ses concurrentes physiques et qui se renouvelle aujourd'hui avec le sulfure de zinc [3]. Puis, comme pour le CdTe, les chercheurs ont découvert que l'on pouvait également préparer des couches de qualité en plusieurs étapes, en traitant thermiquement des couches précurseurs préparées par différentes méthodes (pulvérisation cathodique, électrolyse, sérigraphie), cette fois-ci en présence d'une atmosphère réactive de soufre ou de sélénium. On retrouve bien cette propriété, particulièrement intéressante pour la mise en place de procédés bas coût.

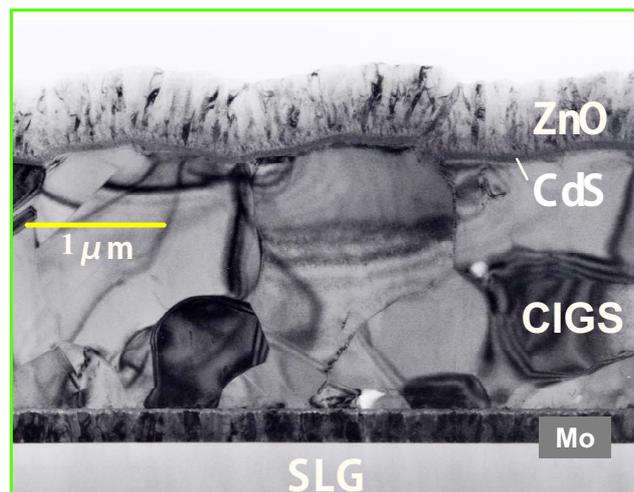


Figure 6 - Cliché de microscopie électronique à transmission en coupe transverse d'une cellule solaire à base de diséléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS). Source : T. Nakada (Japon).

La synthèse électrochimique des couches de CIGS a été étudiée et développée avec succès à l'IRDEP [13], ce qui a conduit à la création d'une spin off, Nexcis, pour le déploiement industriel du procédé. Nous avons ainsi étudié en détail les mécanismes de synthèse électrochimique qui conduisent à la formation d'une couche contenant des nanocristaux de CIS enrobés dans une gangue de Se et de CuSe. La présence de ces deux éléments joue un rôle important lors du recuit en tant que fondants grâce à leurs températures de fusion plus basses que celle du CIS. Récemment, d'autres sociétés sont apparues dans le domaine de la synthèse électrochimique du CIGS, avec en particulier l'utilisation de précurseurs faits de multicouches métalliques et des substrats flexibles, avec d'excellents résultats. De même, des résultats très prometteurs sont obtenus avec des couches de CIGS déposées par impression et traitement thermique de poudres nanoparticulaires d'oxydes. Cela marque enfin la convergence stratégique entre les procédés chimiques de revêtement à très bas coûts/grandes surfaces et le domaine du photovoltaïque, qui sort des procédés classiques de l'optoélectronique [13].

Enfin, un nouveau chapitre s'ouvre actuellement dans cette progression au sein des matériaux multinaires avec l'arrivée d'un nouveau matériau associant les éléments des colonnes I-II-III-VI, le Cu<sub>2</sub>ZnS(S,Se)<sub>4</sub>, appelé kesterite en référence au minéral Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> ; cette fois, c'est l'indium qui a été remplacé par la combinaison étain-zinc. L'intérêt de ce matériau est qu'il permet de s'affranchir d'une limitation potentielle de la filière CIS, associée à la rareté de l'indium (production de 400 t/an et forte utilisation pour les écrans plats), qui pourrait limiter le développement à grande échelle de cette filière à partir de 2020. Il y a peu, le scepticisme était de mise lorsque les premières équipes se sont engagées sur cette voie, trop complexe disait-on, jusqu'à ce que l'obtention d'un rendement de 9,6 % soit publiée récemment [14] ! Tout semble indiquer que les qualités du CIGS sont encore à l'œuvre dans ce matériau, ce qui suscite un intérêt scientifique exceptionnel. Cela montre que la perspective de construire une filière « durable » et performante avec des éléments abondants n'est pas seulement « l'apanage » de la filière silicium, et lève ainsi la principale « critique » à l'égard de la filière CIS.

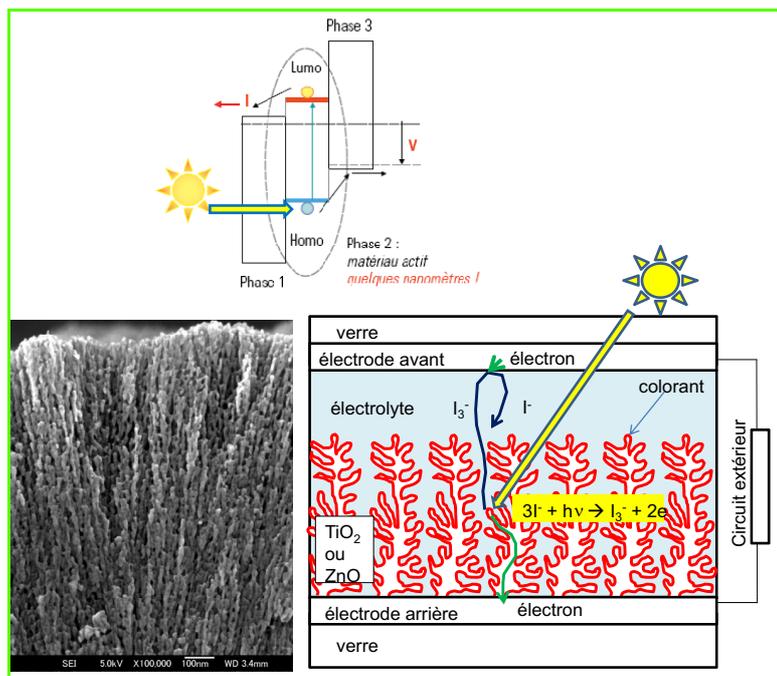


Figure 7 - Principe du photovoltaïque moléculaire (en haut) et son application dans les cellules à colorants (en bas à gauche : matrice de ZnO nanoporeux, à droite : principe d'une cellule à colorants).

Dans ce travail retentissant, les méthodes utilisées étaient d'emblée des méthodes chimiques basées sur la chimie de coordination et les méthodes sol-gel !

Ce voyage dans le domaine des nouveaux matériaux photovoltaïques inorganiques montre l'intérêt d'ouvrir l'horizon des recherches vers les matériaux multinaires, domaine encore largement inexploité.

## Les filières organiques et hybrides : l'avènement des « cellules de chimistes »

### Les cellules à colorants

L'arrivée soudaine des cellules nanostructurées hybrides en 1991, découvertes par Michael Grätzel et son équipe [15], fonctionnant avec des molécules de colorants, a été un coup de tonnerre dans la communauté photovoltaïque habituée à l'association « semi-conducteur inorganique = photovoltaïque ». Voici que l'élément actif était une simple molécule, associée à deux phases adjacentes permettant de séparer l'électron excité dans la bande LUMO et le trou créé dans la bande HOMO (figure 7). Ce mécanisme photovoltaïque, ultime dans sa dimension moléculaire, reprenait en fait le principe de la photosynthèse utilisant de la même façon l'excitation de la molécule de chlorophylle, avec la différence fondamentale consistant à convertir l'énergie potentielle des paires électron-trou directement en énergie électrique au lieu d'utiliser leurs propriétés oxydoréductrices pour produire des carbohydrates et de l'oxygène.

L'idée fondamentale a été de fonctionnaliser une électrode poreuse transparente d'oxyde de titane, jouant le rôle de la phase collectrice d'électrons, et d'utiliser une phase électrolytique à base d'acétonitrile et contenant un couple redox accepteur de trous, le couple iode/iodure, imprégnant l'ensemble de la surface interne et capable de contacter électriquement le niveau HOMO des molécules de colorant

adsorbées. L'ajout d'une contre-électrode au plus près de l'électrode photoactive permettait de fermer le circuit. Rapidement, les rendements ont atteint près de 11 %. Ces résultats ont révolutionné conceptuellement le photovoltaïque, avec l'introduction de composants actifs organiques à l'échelle moléculaire, fonctionnant uniquement aux interfaces, et donc nécessitant l'utilisation de phases interpénétrées afin d'en maximiser la surface développée. On était loin de la jonction p-n classique où il faut au contraire minimiser l'aire des interfaces électriques !

Un peu comme dans le cas du CIS précédemment, personne n'aurait parié un euro il y a quelques années sur les chances de fonctionnement d'un tel système, arguant de pertes par recombinaison phénoménales aux interfaces. Pourtant, il suffit de considérer les systèmes biologiques pour retrouver l'importance des milieux interpénétrés pour augmenter justement les réactions interfaciales. C'est sans doute la raison qui a fait titrer à un journal « cellules de chimistes », marquant symboliquement un changement d'époque dans le photovoltaïque. Depuis, ces recherches n'ont fait que progresser, et même si les rendements record n'ont pas été significativement améliorés (ce qui viendra progressivement comme pour les autres filières – figure 2), des progrès considérables ont été faits pour la compréhension du fonctionnement de ces cellules,

l'optimisation des interfaces, des molécules de colorants, avec en particulier le remplacement du complexe de ruthénium par des colorants tout organique (voir figure 8 par exemple), la composition de l'électrolyte.

Les recherches s'intéressent également à l'électrode poreuse de TiO<sub>2</sub> obtenue par frittage haute température (450 °C) de poudres, ce qui limite leur utilisation avec des supports plastiques et limite les propriétés de transport du fait de la présence de barrières aux joints de grains. Une alternative sur laquelle nous travaillons à l'IRDEP est de remplacer l'oxyde de titane par de l'oxyde de zinc, que l'on peut obtenir directement d'excellente qualité par électrolyse à des températures inférieures à 100 °C (figure 7) [16-17].

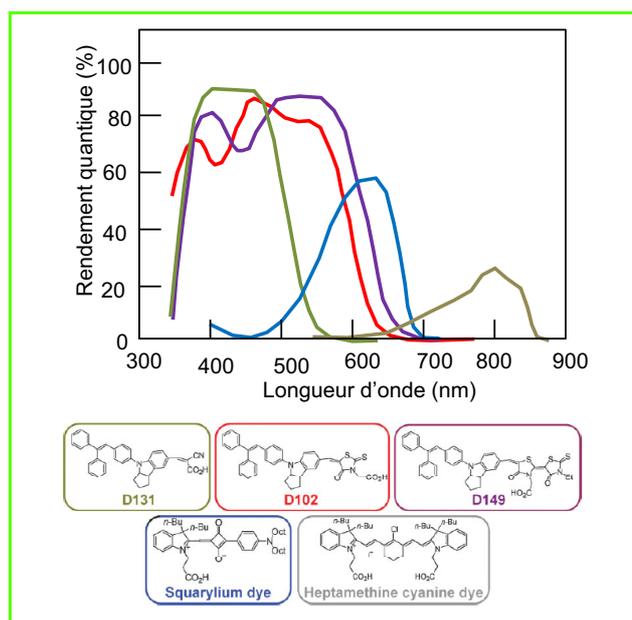


Figure 8 - Réponse spectrale obtenue en fonction de la molécule greffée à la surface de ZnO nanoporeux (d'après [16]).

L'obtention de la porosité est due à un mécanisme d'autoassemblage lorsque la synthèse est réalisée en présence de molécules organiques structurantes telles que l'éosine. Celui-ci conduit à la formation d'un réseau de pores interconnectés, initialement remplis de fibres composées de complexes zinc-éosine réduite, qu'il suffit d'enlever ensuite par désorption. L'intérêt est que la matrice d'oxyde est monocristalline, comme c'est le cas... pour les minéralisations biologiques ! Le facteur de rugosité obtenu peut aller jusqu'à 500 pour 4 microns d'épaisseur. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 5 %, ce qui est très prometteur (figure 8) [17]. Récemment, nous avons développé un concept de structure hiérarchique basé sur l'utilisation initiale d'un réseau de nanofils de ZnO électrodéposé recouvert d'une gaine épitaxiée de ZnO poreux. Dans ce cas, les nanocolonnes de ZnO peuvent jouer le rôle de conducteurs électroniques (« electron highways ») et la zone nanoporeuse de zone active photovoltaïque [17]. On espère ainsi améliorer les rendements. Citons également le développement de cellules à colorants où la photoélectrode est une matrice d'oxyde de type p collectrice de trous, utilisant par exemple de l'oxyde de nickel [18].

Citons enfin l'idée d'utiliser ces structures en remplaçant l'électrolyte liquide qui pose de nombreux problèmes de conditionnement (caractère liquide, pression de vapeur élevée...) par des phases plus stables allant des liquides ioniques aux électrolytes gélifiés et aux polymères conducteurs (type PDOT ou SpiroMethaD), aux phases inorganiques pures utilisant des semi-conducteurs de type p à grande bande interdite comme le CuI ou le CuSCN. Là encore, un travail considérable est actuellement mené.

La commercialisation de ces systèmes est engagée, avec pour l'instant des applications de niche, en attendant que les problèmes restants (comme la stabilité) soient progressivement résolus.

### Les cellules solaires organiques [7, 19]

Quid des cellules tout organique ? Dès la découverte des semi-conducteurs polymères, de nombreux travaux ont été réalisés pour les utiliser dans les jonctions. Malheureusement, du fait de la durée de vie très faible des paires électron-trous (dans les polymères, elles sont en fait non dissociées et restent associées sous la forme d'excitons), la zone de collecte dans les jonctions planes est limitée à la proximité immédiate d'une interface donneur/accepteur (quelques nanomètres au lieu de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns dans les cellules classiques à semi-conducteurs !) où les excitons pouvaient se dissocier (figure 9). Il en a résulté pendant longtemps des rendements très faibles comme le montre la figure 2.

Le salut est venu de la transposition dans ce domaine du concept de jonctions interpénétrées mis en œuvre dans les cellules à colorants. Notons que dans le cas des colorants, l'épaisseur de collecte est en fait réduite au minimum puisqu'il s'agit de la molécule elle-même. En mélangeant intimement les phases donneur et accepteur, il devenait possible d'améliorer la dissociation des excitons et donc la collecte du photocourant. Il s'en est suivi un décollage des performances dans les années 95 qui se poursuit aujourd'hui avec des rendements (initiaux) de 8-9 %. Pour cela, une condition nécessaire est que les zones donneur et accepteur soient

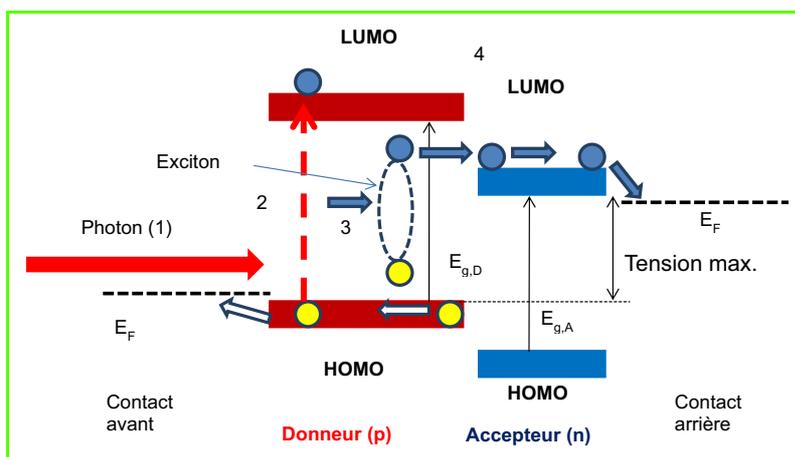


Figure 9 - Principe de la conversion photovoltaïque utilisant des matériaux organiques.

L'absorption des photons crée des excitons qui diffusent vers l'interface donneur/accepteur où ils sont dissociés avant d'être collectés dans les phases de contact. La longueur de diffusion des excitons étant très faible (de l'ordre d'une dizaine de nm), il est nécessaire de maximiser la présence d'interfaces donneur/accepteur (4).

parfaitement percolantes et minimisent les pertes dues à la tortuosité dans le transport des charges vers les électrodes. De nombreux travaux sont effectués sur la nature des matériaux donneur et accepteur, qui peuvent être des polymères, des molécules autoassemblées ou des dérivés de fullerènes, obtenus par greffage de groupements additionnels, ou de nanotubes également fonctionnalisés. On peut penser que l'utilisation de feuillets de graphène sera étudiée également. Le dispositif emblématique est constitué de l'assemblage PCMB/P3HT qui conduit dans de nombreux laboratoires aujourd'hui à des rendements de près de 5 %. La figure 10 présente quelques molécules et polymères étudiés ainsi que leurs performances [19]. Dans ce domaine, les méthodes de chimie sont d'emblée reines, qu'il s'agisse de la synthèse des polymères ou des procédés d'élaboration des dispositifs par mélange et enduction. Les apports conceptuels de la photochimie sont également fondamentaux pour la compréhension et l'optimisation des dispositifs. Des efforts très importants sont menés pour améliorer l'organisation des phases, celle-ci dépendant de nombreux paramètres comme la composition des pâtes initiales ou la vitesse de séchage. La structuration de nanotubes par alignement électrostatique est par exemple une voie suivie dans ce domaine. Il s'agit d'une différence essentielle avec les cellules hybrides qui partent d'une matrice poreuse déjà constituée d'un oxyde nanostructuré, ce qui pourrait expliquer le différentiel de rendement encore présent entre les deux filières, mais qui tend à se réduire.

Aujourd'hui, ces dispositifs à base de nanostructures commencent à inspirer des recherches visant à les utiliser également pour des composés inorganiques, en remplaçant par exemple les colorants par une couche d'un semi-conducteur de moindre qualité avec de faibles longueurs de diffusion, ou bien des nanoparticules.

### Le développement des recherches sur la production directe de carburants solaires

Les processus photovoltaïques intervenant à l'interface solide/électrolyte peuvent être directement utilisés pour faire

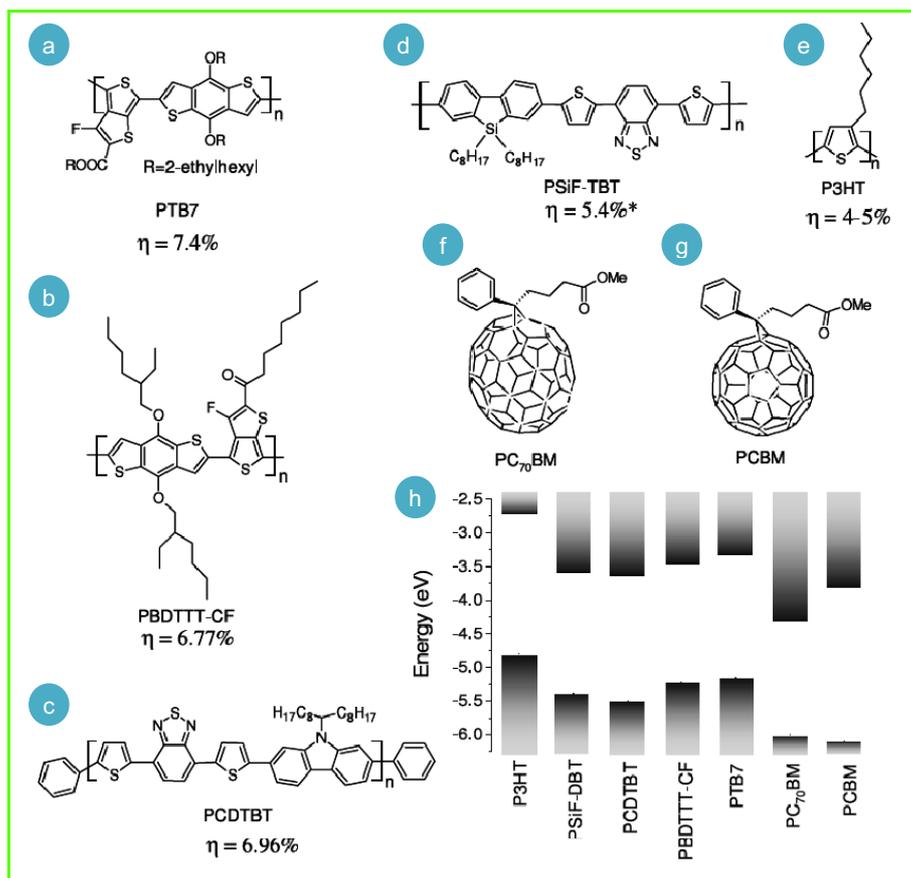


Figure 10 - Formule chimique des principaux polymères utilisés en tant que donneurs (de a à e), ainsi que des accepteurs basés sur les dérivés des fullerènes (f et g), d'après [19].

La représentation énergétique des différentes espèces par rapport au niveau du vide est donnée en bas à droite (h, [17]). a) poly(thiophène[3,4-b]thiophène-benzodithiophène) ; b) poly[4,8-bis substitué-benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophène-2,6-diyl-alt-4-substitué-thienol[3,4-b]thiophène-2,6-diyl] ; c) poly[N-900-hepta-décanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzothiadiazole)] ; d) poly(2,7-silafuorène-alt-4,7-di2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole) ; e) poly(3-hexylthiophène) ; f) [6,6]-phényl C70-acide butyrique méthylester) ; g) [6,6]-phényl-C61-acide butyrique méthylester.

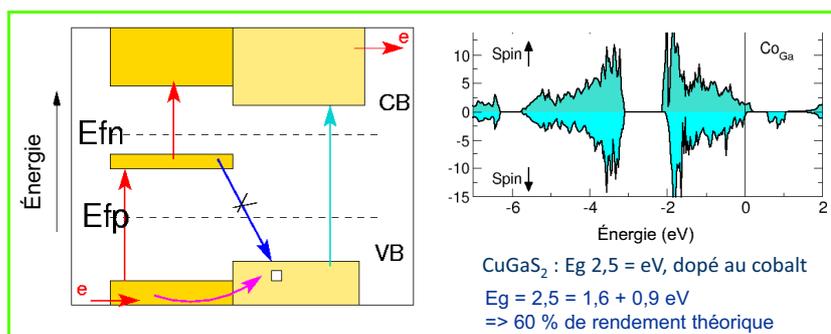


Figure 11 - Principe de l'utilisation des propriétés de spin pour bloquer la recombinaison des paires électron-trou dans un dispositif à bande intermédiaire et calcul *ab initio* pour un candidat potentiel, le CuGa<sub>2</sub>S<sub>2</sub> dopé cobalt (d'après [25]).

des réactions photo-électrochimiques visant à la production d'espèces permettant le stockage de l'énergie. C'est le cas en particulier de la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau démontrée de façon spectaculaire au début des années 70 par le groupe du professeur Honda avec des oxydes mixtes à base de titane. Ces approches, tombées ensuite dans l'oubli, connaissent ces dernières années un regain d'intérêt considérable, basé sur les avancées en matière de photocatalyse et de compréhension des mécanismes mis en œuvre dans la photosynthèse. L'hydrogène est

bien sûr un vecteur énergétique privilégié, mais on envisage de plus en plus la production directe de carburants solaires basés sur la réduction du CO<sub>2</sub> en carbohydrates comme dans la photosynthèse (voir une revue récente [20-21]).

## Le graal des très hauts rendements photovoltaïques : de nouveaux défis pour les chimistes ! [5]

Le graal du photovoltaïque aujourd'hui est le rêve d'atteindre des rendements très élevés, supérieurs à 50 %, voire plus. Nous avons déjà vu pour cela que les multijonctions permettaient de s'en approcher. Cependant, celles-ci sont complexes, donc chères et difficilement utilisables pour des applications grande échelle. L'idée a germé il y a quelques années d'introduire de nouveaux concepts très haut rendement permettant de s'affranchir des multijonctions. Ils sont connus sous les noms de cellules à bandes intermédiaires, cellules à porteurs chauds, « up conversion » et « down conversion », génération de multiexcitons [5].

La chimie a également un rôle important à jouer dans ce domaine, en particulier sur les plans de la synthèse et des matériaux. On peut citer le cas des concepts d'up conversion ou down conversion, où il s'agit de mettre au point des matériaux capables de convertir des photons de haute énergie en photons de basse énergie absorbés les plus

efficacement par une jonction classique, ou au contraire de transformer des photons de basse énergie, non absorbés, en photons de plus haute énergie absorbés par la jonction. Pour cela, les matrices contenant des terres rares [22] ou des molécules organiques [23] peuvent être utilisées. Des résultats très encourageants ont été obtenus, par exemple dans le cas de matrices fluorure codopées avec de l'erbium et de l'ytterbium avec lesquelles 17 % de la puissance lumineuse à une longueur d'onde de 1,55 micron ont été transférés à 1 micron [24]. Les concentrations lumineuses nécessaires sont encore élevées mais la voie est ouverte.

On peut également citer le concept de bande intermédiaire, où l'idée d'utiliser des transitions impliquant une modification des propriétés de spin fait par exemple son chemin (figure 11). L'évaluation théorique et la sélection des matériaux candidats se font actuellement à l'aide des méthodes de chimie théorique [25]. C'est ainsi qu'il a été montré que le phosphore d'aluminium, le disulfure de cuivre et de gallium dopé cobalt et le phosphore d'aluminium dopé chrome pourraient être des candidats potentiels. Reste maintenant à les synthétiser.

Enfin, il faut indiquer la montée en puissance des travaux visant à coupler le photovoltaïque avec les domaines émergents de la photonique et de la plasmonique, où par

Tableau II - Exemple de feuille de route des systèmes photovoltaïques établie par la plateforme européenne du photovoltaïque et reprise par l'EPIA et Greenpeace [2].

Solar Europe industry initiative: PV technology roadmap for commercial technologies		2007	2010	2015	2020
Turnkey price large systems (€/Wp)		5	2.5-3.5	2	1.5
PV electricity generation cost in Southern EU (€/kWh)		0.30-0.60	0.14-0.20	0.10-0.17	0.07-0.12
Typical PV module efficiency range (%)	Crystalline silicon	13-18%	15-19%	16-21%	18-23%
	Thin films	5-11%	6-12%	8-14%	10-16%
	Concentrators	20%	20-25%	25-30%	30-35%
Inverter lifetime (years)		10	15	20	>25
Module lifetime (years)		20-25	25-30	30-35	35-40
Energy payback time (years)		2-3	1-2	1	0.5
Cost of PV + small-scale storage (€/kWh) in Southern EU (grid-connected)		-	0.35	0.22	<0.15

exemple l'insertion de nanoparticules métalliques permet d'amplifier et de confiner le champ électromagnétique afin d'augmenter l'efficacité de conversion [26].

## Conclusions

Le monde de la conversion photovoltaïque est en profonde mutation et la place de la chimie apparaît de plus en plus importante, dans le domaine des matériaux, des procédés de synthèse, mais aussi dans les nouveaux concepts. Au-delà de la reconnaissance pour le travail accompli, la communauté photovoltaïque appelle à un investissement encore plus fort des chimistes dans les développements à venir, pour augmenter les rendements, abaisser les coûts de production, mais aussi pour s'intéresser aux autres matériaux qui constituent les modules photovoltaïques (encapsulation, supports en particulier flexibles et légers), ainsi qu'aux questions liées au cycle de vie des systèmes photovoltaïques (de la mine au recyclage). Le *tableau II* donne un exemple de feuille de route dans ce domaine permettant de fixer les idées [2]. La chimie est indispensable au photovoltaïque ; l'Année internationale de la chimie nous donne l'occasion de le rappeler et de susciter, je l'espère, de nouvelles vocations !

## Remerciements

L'auteur remercie J. Amouroux, D. Morvan, M. Benmansour (LGPPTS, Chimie ParisTech-UPMC), F. Odobel (CEISAM, Université de Nantes-CNRS), J.-F. Guillemoles (IRDEP), P. Roca i Cabarrocas (LPCIM, École polytechnique-CNRS) pour leur aide.

## Références

- [1] Baromètre photovoltaïque (étude EurObserv'er), *Systèmes solaires, Le Journal du Photovoltaïque*, **2011**, 5, p. 144.
- [2] Association Européenne de l'Industrie Photovoltaïque (EPIA, [www.epia.org](http://www.epia.org)).
- [3] Lincot D., Chimie des solutions et semi-conducteurs : de la précipitation hétérogène à la conversion photovoltaïque, *L'Act. Chim.*, mai **1999**, p. 23.
- [4] Lincot D., Matériaux pour la conversion photovoltaïque, *L'Act. Chim.*, **2002**, 251, p. 144.
- [5] Slaoui A., Guillemoles J.-F., Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque : mythe ou réalité, *L'Act. Chim.*, **2009**, 331, p. 41.
- [6] Lincot D., Guillemoles J.-F., Roca i Cabarrocas P., Escoubas L., Slaoui A., L'électricité fille du soleil, *Pour la Science*, **2010**, 69, p. 46 (disponible sur <http://federationpvif.lgep.supelec.fr>).
- [7] Cramail H., Hadziioannou G., Hirsch L., Lincot D., L'énergie photovoltaïque : verrous et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2010**, 338-339, p. 74.
- [8] Amouroux J., Morvan D., Brevet USA 28.7789, 28/07/1981.

- [9] Delannoy Y., Alemany C., Li K.-I., Proulx P., Trassy C., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2002**, 72, p. 69.
- [10] Margaria T., Cocco F., Kraiem J., Degoulange J., Pelletier D., Sarti D., Delannoy Y., Trassy C., Neulat L., Einhaus R., Production of solar grade silicon from metallurgical silicon, *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Conference*, **2010**, p. 1506.
- [11] Rousseau S., Benmansour M., Morvan D., Amouroux J., Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2007**, 91, p. 1906.
- [12] Roca i Cabarrocas P., Nguyen-Tran T., Djeridane Y., Abramov A., Johnson E., Patriarche G., Synthesis of silicon nanocrystals in silane plasmas for nanoelectronics and large area electronic devices, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **2007**, 40, p. 2258.
- [13] Hibberd C., Chassaing E., Liu W., Mitzi D., Lincot D., Tiwari A., Non vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorbers, *Progress in Photovoltaics*, **2010**, 18, p. 434.
- [14] Todorov T., Reuter K.B., Mitzi D., High efficiency solar cell with earth abundant liquid processed absorber, *Advanced Materials*, **2010**, 22, p. 2.
- [15] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, **1991**, 353, p. 737.
- [16] Yoshida T. et al., Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films, *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, p. 17.
- [17] Haller S., Sigüira T., Lincot D., Yoshida T., Design of a hierarchical structure of ZnO by electrochemistry for ZnO-based dye-sensitized solar cells, *Physica Status Solidi A*, **2010**, 207, p. 2252.
- [18] Odobel F., Le Pleux L., Pellegrin Y., Blart E., New photovoltaic devices based on the sensitization of p type semiconductors, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43, p. 1063.
- [19] Nicholson P.G., Castro F.A., Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometer scale characterization, *Nanotechnology*, **2010**, 21, p. 492001.
- [20] Gust D., Moore T.A., Moore A.L., Solar fuels via artificial photosynthesis, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42, p. 1890.
- [21] Andreiadis E., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V., Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light driven water splitting to photoelectrochemical cells, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, sous presse.
- [22] Auzel F., Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 139.
- [23] Balushev S., Keivanidis P.E., Wegner G., Jacob J., Grimsdale A.C., Mullen K., Miteva T., Yasuda A., Nelles G., Upconversion photoluminescence in poly(ladder-type-pentaphenylene) doped with metal (II)-octaethyl porphyrins, *Applied Physics Letters*, **2005**, 86, p. 061904.
- [24] Ivanova S., Pellé F., Strong 1.53 μm to NIR-VIS-UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2009**, 26, p. 1930.
- [25] Olsson P., Domain C., Guillemoles J.-F., Ferromagnetic compounds for high efficiency photovoltaic conversion: the case of AlP:Cr, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, p. 227204.
- [26] Atwater H.A., Polman A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, **2010**, 9, p. 205.



### Daniel Lincot

est directeur de recherche au CNRS, directeur de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), UMR CNRS/EDF/Chimie ParisTech\*.

\* IRDEP, 6 Quai Watier, F-78401 Chatou.  
Courriel : [daniel-lincot@chimie-paristech.fr](mailto:daniel-lincot@chimie-paristech.fr)  
[www.irdep.fr](http://www.irdep.fr),  
<http://federationpvif.lgep.supelec.fr>