

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Le rayonnement solaire se situe dans une gamme de longueurs d'onde allant de 0,25 μm dans l'UV à environ 2,5 μm dans l'IR, avec un pic autour de 0,55 μm . Au niveau de la Terre, compte tenu de l'atmosphère, une partie de cette énergie est absorbée ou diffusée mais le rayonnement arrivant au sol est encore de 1 000 W/m^2 (soit $\sim 1,3$ MWh par m^2 et par an en France). Cette énergie solaire reçue représente près de 8 000 fois la consommation énergétique mondiale.

La conversion photovoltaïque

Par absorption des photons, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire consiste à convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans la gamme spectrale solaire, l'énergie d'un photon est de l'ordre de l'électron-volt (cf. $E = h\nu$). Or les énergies séparant les niveaux électroniques impliqués dans les liaisons chimiques dans les solides ou les molécules sont justement dans la même gamme d'énergie. C'est ainsi que dans les semi-conducteurs, l'écart entre le haut de la bande de valence (BV), pleine des électrons de liaison entre les atomes, et le bas de la bande de conduction (BC), pratiquement vide d'électrons à l'équilibre, et appelée bande interdite, est par exemple de 1,12 eV pour le silicium. On retrouve la même situation pour des molécules de colorants avec les niveaux LUMO (vide) et HOMO (occupé), avec par exemple la chlorophylle dont l'écart est de 1,85 eV. L'absorption d'un photon se fera par excitation d'un électron d'un niveau permis occupé (BV ou HOMO) à un niveau permis vide (BC ou LUMO), tandis qu'il laissera derrière lui un « trou » d'électron dans la BV ou l'HOMO. Le transfert de l'énergie du photon se fait alors intégralement sous forme d'énergie potentielle électrique. Si on arrive à récupérer l'électron excité, c'est-à-dire placé dans un potentiel plus négatif (réducteur), dans un circuit extérieur, cela crée un photocourant qui, associé à la tension à l'état excité, correspondant idéalement à la bande interdite entre les niveaux ; on aura alors créé un générateur photovoltaïque.

C'est en 1839 que l'effet photovoltaïque est découvert, grâce aux travaux d'Edmond Becquerel (père d'Henri, découvreur de la radioactivité) sur les effets photo-électrochimiques provoqués par l'illumination de lamelles de métaux recouverts d'oxydes natifs semi-conducteurs au contact d'électrolytes. Aujourd'hui, la conversion photovoltaïque repose sur plusieurs types de cellules [1], dont certains sont apparues très récemment (voir tableau ci-dessous).

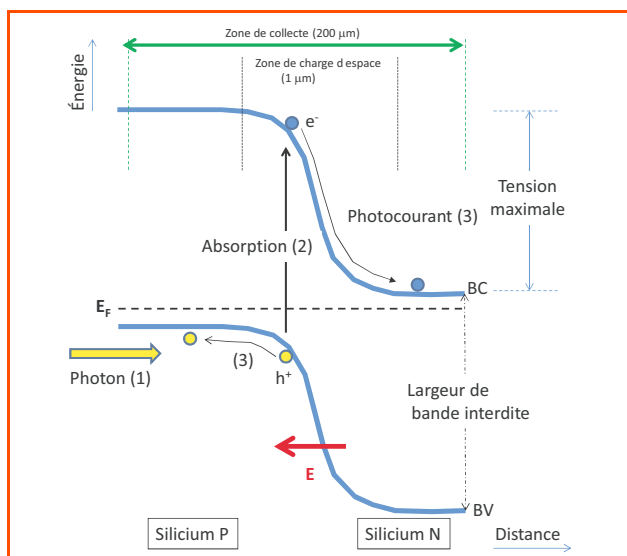


Figure 1 - Schéma de principe de la conversion photovoltaïque par une jonction p-n (exemple du silicium).

L'essor des cellules à semi-conducteurs inorganiques

Le silicium. Il a fallu attendre 1954 pour que des chercheurs de la Bell Telephone, travaillant sur les premiers transistors au silicium, trouvent par hasard un effet photovoltaïque considérable dans les jonctions p-n et l'appliquent en quelques années aux premières cellules solaires utilisées dès 1958 dans l'espace.

Dans ces cellules à semi-conducteurs, la phototension est associée à la différence entre les niveaux de Fermi des zones n et p, tandis que le photocourant est généré dans tout le volume du matériau grâce à la séparation des paires électron-trou sous l'effet du champ électrique créé à l'interface entre les zones n et p (figure 1). La qualité électronique du matériau est alors essentielle afin de collecter les porteurs de charges sur de grandes distances (jusqu'à 200 μm pour le silicium).

Grâce à l'amélioration constante des technologies de cellules ainsi que de la pureté du silicium et de son dopage, le rendement en laboratoire a été porté à une valeur record de 25 % en 1999. Cette valeur se rapproche de la valeur théorique du rendement photovoltaïque maximum des systèmes à deux niveaux qui est d'environ 30 %. Aujourd'hui, les cellules commerciales ont presque atteint ce rendement avec 23,7 % (Sanyo 2011), conduisant à des modules de grande surface atteignant des rendements supérieurs à 20 % (21,4 %, Sun Power 2009). La technologie au silicium (monocristallin, polycristallin ou amorphe) est la filière largement majoritaire avec plus de 80 % de la production.

Les composés III-V (trivalent-pentavalent). Dans cette course aux rendements record, le silicium est surclassé par l'arséniure de gallium GaAs dont les cellules viennent d'atteindre 28,3 % (Alta devices 2011). Ces performances exceptionnelles montrent le niveau atteint par les technologies photovoltaïques à semi-conducteurs en termes de procédés d'élaboration et d'ingénierie des dispositifs.

Les composés II-VI (divalent-hexavalent). Le tellurure de cadmium CdTe vient de franchir la barre des 17 % (First Solar 2011). Mais le champion des cellules solaires en couches minces polycristallines est le diséléniure de cuivre, gallium et indium $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (composé I, III-VI₂, noté CIGS). Depuis son apparition en 1976, les progrès accumulés dans l'élaboration et l'architecture des dispositifs ont débouché récemment sur un rendement

Récapitulatif des caractéristiques et des rendements record obtenus sur les différents types de cellules photovoltaïques. Éclairement obtenu : AM1.5 (100 mW/cm^2), sauf pour GaInP/GaAs/GaInNAs : AM1.5 x 418 sous concentration.
CIGS : cellule utilisant du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CZTS : cellule utilisant du $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, DSSC : cellules hybrides nanostructurées à colorants (« dye sensitized solar cells »), OPV : cellules tout organique à réseaux interpénétrés. CM : couche mince. Sources : [2], sauf *communiqué de presse First Solar 2011 et **[4].

Type de cellule	Rendement record (%)	Obtention	Caractéristiques
Silicium monocristallin	25	03/1999	Plaquette
Silicium polycristallin	20,4	05/2004	Plaquette
Silicium monocristallin, couche transfert	19,1	02/2011	Transfert à partir d'une plaquette
GaAs monocristallin	28,3	11/2011	Transfert à partir d'une plaquette
Si amorphe	10,1	07/2009	Couche mince (CM)
CIGS	20,3	06/2010	CM
CdTe	17,3*	07/2011	CM
CZTS	10,1	12/2010	CM
DSSC	12**	11/2011	CM hybrides nanostructurées
OPV	10	10/2011	CM organiques
aSi/hcSi	12,4	07/2011	Double jonction CM
GaInP/GaAs-GaInNAs	43,5	03/2011	Triple jonction monocristalline

record de 20,3 % (ZSW 2010) pour des couches de 2 μm d'épaisseur, le tout sur du verre à vitre ! Cette filière à base de CIGS est prometteuse sur le plan industriel, mais une des limitations potentielles est la rareté de l'indium (300 t/an), alors que le silicium est le 2^e élément le plus abondant de la croûte terrestre. Des recherches très intenses sont menées afin d'économiser l'indium, en réduisant en particulier l'épaisseur des couches à 0,1 μm , en compensant les pertes grâce au confinement optique et à la nanophotonique. Une autre voie est de « miniaturiser » la taille des cellules et d'utiliser de la lumière concentrée [3]. Ce nouveau concept a été introduit dans notre laboratoire avec la réalisation de cellules de 5 μm de diamètre seulement, ce qui pourrait entraîner la réduction de consommation d'un facteur 100 à 1 000 ! Enfin, cette stratégie va jusqu'à la découverte de nouveaux matériaux ne contenant plus d'éléments rares, comme le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (noté CZTS et appelé kesterite en référence au minéral analogue) qui vient de franchir la barre des 10 % de rendement (IBM 2011).

Les multijonctions à très hauts rendements. Une façon de s'affranchir de la limitation à 30 % des cellules simples à deux niveaux est de juxtaposer des jonctions permettant chacune une conversion optimale dans une zone du spectre solaire. Il est ainsi théoriquement possible d'atteindre jusqu'à 80 % de rendement. En pratique, des triples jonctions de type $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{GaInAs}$ ont atteint un record absolu de 43,5 % (États-Unis 2011). Cette technologie multijonctions commence à se développer industriellement. Au niveau des recherches se développent également des concepts à très hauts rendements n'utilisant pas de multijonctions (très délicates à réaliser) mais basés sur la conversion de photons ou la collecte des porteurs chauds.

La montée en puissance des cellules organiques et nanostructurées

L'utilisation de composants actifs organiques est sans doute le domaine où les évolutions sont les plus spectaculaires (figure 2a). La limitation principale venait du fait que dans ces matériaux les paires électron-trou générées dans les niveaux LUMO-HOMO respectivement ne se séparent pas aisément comme c'est le cas dans les semi-conducteurs inorganiques, mais restent liées sous forme d'excitons. Ce phénomène, dû à la faible constante diélectrique des matériaux organiques qui empêche l'écrantage efficace des charges, fait que la durée de vie des excitons est très faible et qu'ils se recombinent en une dizaine de nanomètres avant d'avoir pu parcourir des distances suffisantes pour être séparés par un champ électrique ou une jonction donneur-accepteur. Cette barrière a été levée de façon spectaculaire en utilisant des réseaux interpénétrés à l'échelle de quelques nanomètres, de telle sorte qu'un exciton est toujours situé au voisinage d'une interface de séparation efficace.

Les cellules à colorants. Ce concept a d'abord été introduit en 1991 dans le cas des cellules à colorants, qui reposent sur le même principe que la photosynthèse, mais qui font que l'électron et le trou sont directement collectés au niveau de la molécule, ce qui revient à réaliser des branchements électriques au niveau moléculaire (figure 2b). Pour cela, une électrode d'oxyde transparent semi-conducteur poreux à forte surface développée est imprégnée de colorants chimisorbés, de telle façon qu'énergétiquement les électrons excités dans le niveau LUMO soient injectés dans la bande de conduction de l'oxyde. De l'autre côté, le contact est réalisé avec l'HOMO grâce à l'infiltration d'un électrolyte contenant un couple redox capable de capter le trou dans le niveau HOMO. Les rendements ont longtemps plafonné autour de 10 % mais un verrou vient de « sauter » avec d'une part la mise au point de nouvelles molécules de colorant basées sur un assemblage de type donneur-liaison π -accepteur contenant une porphyrine de zinc, et d'autre part le changement du couple redox médiateur, passant du couple iode/iode à un couple à base de complexe de cobalt plus réducteur, permettant un couplage plus efficace énergétiquement avec le niveau HOMO. Grâce à ces ruptures fondamentales, les performances sont passées d'un seul coup à plus de 12 % [4]. La particularité de ce dernier système est qu'il n'utilise plus de colorants coûteux basés sur des complexes pyridine du ruthénium.

Les cellules tout organique. Contrairement aux cellules à colorants, que l'on appelle parfois hybrides car elles contiennent un réseau d'oxyde, les cellules tout organique sont basées sur un mélange de polymères donneur et accepteur, typiquement à base de molécules de fullerènes fonctionnalisées et de P3HT (figure 2a). Depuis les années 90, les progrès dans les performances ont été continus et en accélération, pour atteindre fin 2011 la barre symbolique des 10 % de rendement (Mitsubishi Chemical

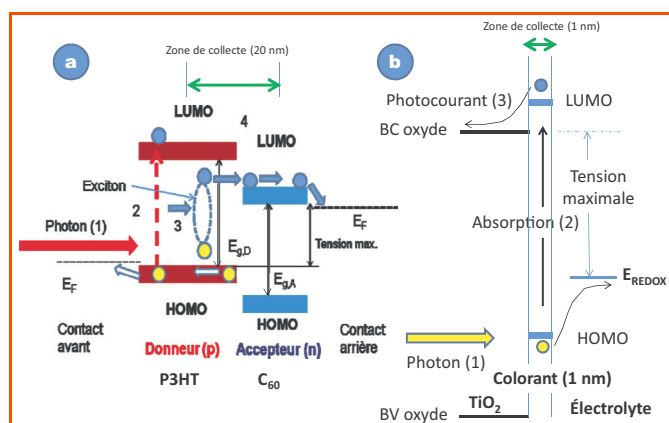


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique (a) et à colorant (b).

Afin de compenser des largeurs de zone de collecte des paires électrons-trous très faibles (~ 20 nm et 1 nm resp.), ces cellules sont nanostructurées pour maximiser les zones d'interface.

2011). Ces progrès et le champ très vaste d'améliorations ouvert par la diversité des architectures et des possibilités de synthèse de nouvelles molécules font que le photovoltaïque organique est de plus en plus reconnu. Le rendement record sur les modules est encore faible (4,2 %) en regard des autres filières établies et la durée de vie est encore limitée, ne permettant pas un positionnement immédiat sur le grand marché énergétique, mais celui-ci est envisageable, sous des formes peut-être complémentaires des filières classiques, par exemple des voilages.

Le déploiement du photovoltaïque

Alors que les coûts de l'énergie photovoltaïque étaient prohibitifs il y a seulement cinq ans (d'un facteur 5 à 10 vis-à-vis des sources traditionnelles), la progression continue de la production à plus de 40 % par an a complètement changé la donne (40 GW installés, dont 22 GW rien qu'en 2010), entre 0,15 et 0,30 €/kWh. Le chiffre d'affaires de l'industrie photovoltaïque a été d'environ 100 milliards d'euros en 2010. En Allemagne, le photovoltaïque s'approche des 3 % de la production électrique, avec près de 133 000 emplois associés. En France, ce sont 2,5 GW qui ont été installés en quelques années. Le photovoltaïque est ainsi l'industrie présentant la plus grande croissance en Europe dans le domaine de l'énergie après le gaz. Ce changement de situation a été permis grâce à un soutien initial de la puissance publique sous forme de tarifs d'achats avantageux et de diverses autres mesures. Ceci a permis de faire « démarrer » l'industrie, d'où l'augmentation des capacités de production et l'abaissement spectaculaire des coûts de production, atteignant moins d'un euro par watt pour les modules fin 2011. Cette situation ouvre de nouveaux horizons pour le photovoltaïque, ceux du changement d'échelle des multi GW aux TW, boosté par la prévision de la compétitivité du photovoltaïque avec le prix de vente réseau dans de nombreux pays d'Europe et du monde d'ici 2015, permettant enfin un développement autosupporté. Ce débouché industriel va s'accompagner d'une augmentation sans précédent des efforts de recherche dans tous les domaines.

L'explosion des records en 2011, qui saute aux yeux dans le tableau, est peut-être déjà à mettre au bénéfice de cette évolution et ce n'est sans doute qu'un début...

- [1] Lincot D., L'énergie photovoltaïque: les responsabilités nouvelles de la chimie !, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 52.
- [2] Green M.A. et al., Solar cell efficiency tables (version 39), *Progress in Photovoltaics*, **2012**, 20, p. 12 et réf. citées.
- [3] Paire M. et al., Resistive and thermal scale effects for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin film microcells under concentration, *Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, p. 4972.
- [4] Yella A. et al., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *Science*, **2011**, 334, p. 629.



Cette fiche a été préparée par **Daniel Lincot**, directeur de recherche au CNRS, directeur de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IREP), UMR 7174 EDF/CNRS/Chimie ParisTech, 6 quai Watier, F-78401 Chatou (daniel-lincot@chimie-paristech.fr). Photo : © Aldo Soares (regards-sur-la-chimie.fr).
 Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).