

Moins de matière, plus de watts

Les nouvelles filières photovoltaïques à très haut rendement

Negar Naghavi, Anne-Laure Joudrier et Jean-François Guillemoles

Résumé Dans le contexte du développement du photovoltaïque à grande échelle, la question de la soutenabilité des filières technologiques prend de l'importance. Celle-ci dépend, entre autres, des quantités de matière et d'énergie mises en œuvre, de la durée de vie des matériaux, des rendements, etc. Dans tous ces domaines, la chimie peut apporter des solutions originales, ce qu'illustre cet article à travers quelques exemples tirés des matériaux en couches minces et des matériaux pour la manipulation de la lumière.

Mots-clés **Énergie solaire, matériaux.**

Abstract **More watts with less: trends in high efficiency photovoltaics**
In the context of large scale deployment of solar energy, sustainability issues have to be considered. They involve scrutiny over the manufacturing processes (material and energy use), the lifetime of the components, their efficiency, etc. In all these domains, chemistry has the potential to provide key solutions as illustrated in this article through thin film solar cells technologies and light-managing materials.

Keywords **Solar energy, materials.**

Les dispositifs photovoltaïques ont fait d'impressionnants progrès dans les années récentes, tant en performances qu'en déploiement [1-3]. Ils produisent aujourd'hui une énergie dont le coût se rapproche rapidement de celui des autres énergies. Les rendements du photovoltaïque (PV) sont actuellement compris entre 10 et 20 % pour des dispositifs commerciaux les plus courants. En termes de déploiement, c'est aussi très impressionnant puisque l'on approche actuellement des 200 GW installés dans le monde. L'électricité photovoltaïque est maintenant compétitive économiquement dans de nombreuses régions, à commencer par les plus ensoleillées – mais aussi dans des pays comme l'Allemagne – et elle offre un service adapté à de nombreux besoins.

Pour autant, contrairement à ce que l'on lit parfois, la ressource n'est pas gratuite : il faut de la place pour collecter l'énergie (avec occasionnellement un conflit d'usage de l'espace), ainsi que des capteurs et de l'électronique pour convertir l'énergie lumineuse en électricité utilisable directement ou injectable sur le réseau. L'augmentation de l'efficacité répond à des questions de coût et d'empreinte écologique. À noter que l'énergie grise (énergie nécessaire à la fabrication) des capteurs photovoltaïques représente 5 à 10 % de l'énergie qu'ils délivreront dans des conditions moyennes d'utilisation.

La conversion photovoltaïque comme réaction électrochimique

La compréhension de la conversion photovoltaïque s'appuie sur la thermodynamique classique qui régit la conversion d'énergie et la mécanique quantique. Si l'on se réfère au rendement de Carnot, le rendement maximum de

conversion de l'énergie solaire (ratio entre le travail utilisable et l'énergie collectée) est très élevé : ~ 95 %. Mais si l'on prend en compte les effets quantiques, et surtout si l'on considère le rendement à puissance maximum (la ressource étant gratuite, il vaut mieux avoir un système fonctionnant à puissance maximum, donc en acceptant davantage de dissipation, plutôt qu'à rendement maximum où la dissipation est minimale), le rendement limite diminue, tout en restant très respectable (~ 87 %) [4]. Les cellules solaires ordinaires sont en réalité encore très loin de cet optimum. Cela aussi est dû au caractère quantique des photons (et des électrons). Les cellules ordinaires, qui utilisent des semi-conducteurs sous forme de jonctions p/n, ne peuvent en effet utiliser que les photons absorbés par le semi-conducteur, qui doivent avoir une énergie suffisante pour déclencher la transition d'un électron d'un niveau bas en énergie vers un niveau plus élevé. Mais elles ne peuvent utiliser qu'une partie de l'énergie de ces photons, car la fraction d'énergie supérieure au seuil d'absorption est perdue en chaleur. Enfin, une fraction des paires (électrons-trous) photo-induites par les excitations électroniques se perd inévitablement par recombinaison avant d'être collectée par les électrodes. Au final, le spectre solaire comportant des photons d'énergies très diverses, on ne peut espérer récupérer guère plus de 30 % de l'énergie incidente dans des conditions standards, même avec le meilleur semi-conducteur du monde : c'est la limite théorique dite de Shockley-Queisser [5].

Les cellules solaires procèdent en fait à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique : la promotion d'électrons des niveaux de valence (HOMO) vers la bande de conduction (LUMO) par absorption de photons a pour effet de générer un potentiel électrochimique interne au semi-conducteur, tout à fait analogue à celui que l'on

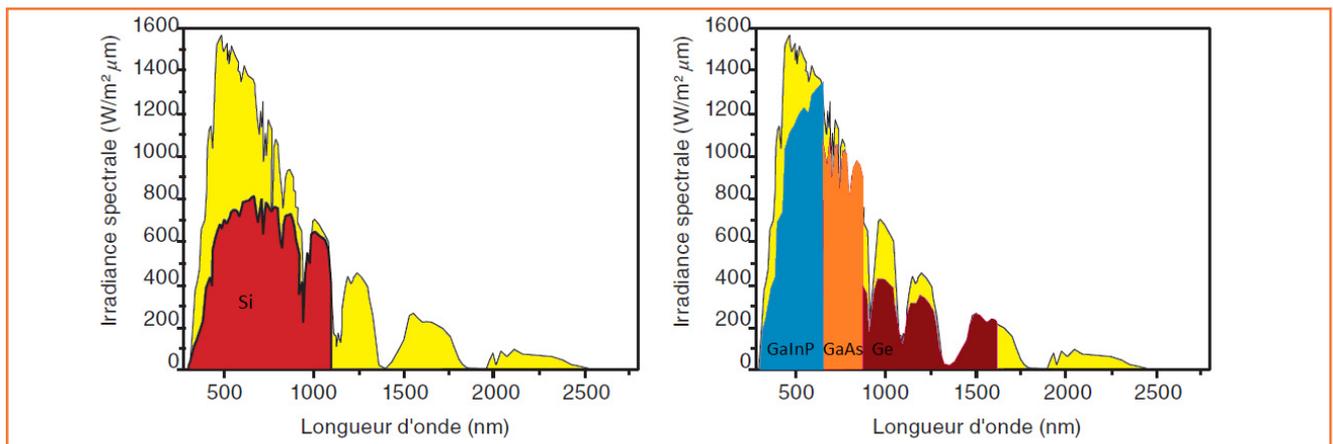


Figure 1 - La surface jaune représente le flux d'énergie solaire par intervalle de longueur d'onde. La surface en rouge à gauche en donne la fraction convertie par une photopile au silicium ; à droite : la fraction convertie par chacune des cellules dans le cas d'une triple jonction GaInP/GaAs/Ge. Dans ce dernier cas, la fraction totale du spectre solaire convertie est bien plus importante.

retrouve dans une cellule électrochimique et qui constitue la force électromotrice de la conversion photovoltaïque.

Aujourd'hui, les meilleures technologies basées sur le principe de la jonction p/n ont des rendements de conversion proches de 29 % (c'est-à-dire tout près de la limite théorique de ce type de dispositifs !). On peut faire mieux en utilisant des systèmes multijonctions, c'est-à-dire pour lesquels le spectre solaire est partitionné en domaines spectraux, chacun étant converti par une cellule solaire (par exemple p/n) optimisée pour la région spectrale en question de façon à limiter la fraction d'énergie dissipée en chaleur, ce qui est illustré figure 1.

Dans les trois à cinq ans à venir, les cellules multijonctions pourraient se rapprocher des 50 % de rendement, au moins en laboratoire, en jouant à la fois sur le nombre de jonctions semi-conductrices et sur la concentration utilisée. Ces systèmes risquent par contre de croître fortement en complexité et pourraient donc être difficilement utilisables à grande échelle.

Les cellules solaires en couches minces à haut rendement : les chalcogénures

Les cellules solaires en couches minces, souvent désignées comme cellules de deuxième génération, regroupent la filière du silicium amorphe, celle du tellure de cadmium

(CdTe) et celle à base d'alliages de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, noté CIGS). Actuellement, dans l'univers des couches minces, la technologie CIGS est considérée comme celle qui présente le meilleur potentiel en termes de rendement, avec des rendements record en cellules de 21,7 % et en modules de 17,8 % sur des surfaces de 0,09 m² et 15,7 % sur 1,1 m², très proches de ceux du silicium polycristallin.

La chimie a joué un rôle particulièrement important dans les progrès de la filière CIGS au niveau des matériaux semi-conducteurs, de la métallurgie et des technologies en couches minces. En effet, la mise au point a été réalisée grâce à la collaboration de nombreux chercheurs spécialistes d'une famille de matériaux que l'on appelle les chalcopyrites (par référence au minéral CuFeS_2). On utilise la dénomination commune CIGS pour l'ensemble des chalcopyrites de la famille des ternaires (CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2) et alliages dérivés de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Le CIGS est un matériau polycristallin, rempli de défauts et de joints de grains. Les spécialistes du photovoltaïque n'y auraient pas accordé le moindre intérêt quelques années auparavant, pourtant, grâce à la compréhension de la chimie de ces matériaux et de leurs interfaces très complexes, le système fonctionne très bien.

La figure 2 montre la structure de base des cellules CIGS. L'empilement de couches commence par le contact arrière métallique de molybdène déposé sur verre par pulvérisation cathodique. La couche de CIGS où l'indium a été partiellement

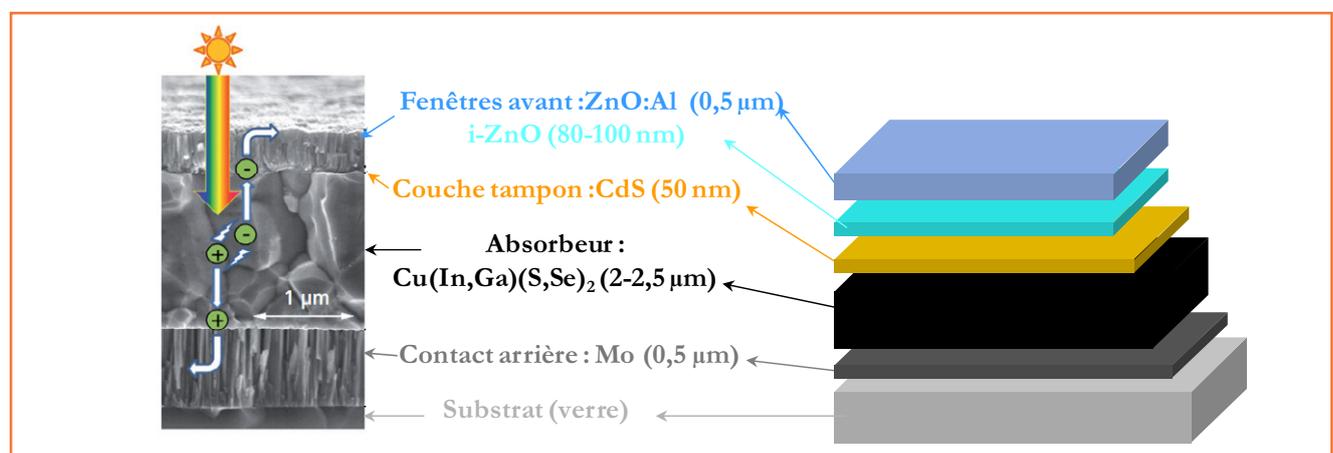


Figure 2 - Schéma d'une cellule solaire de type verre/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al.

remplacé par du gallium, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), est déposée ensuite par co-évaporation sous ultraviolet en général, à des températures de substrats d'environ $550\text{ }^\circ\text{C}$, à partir de sources élémentaires. La substitution de l'indium par du gallium permet de faire varier la largeur de bande interdite entre 1 eV (pour $x = 0$) et $1,7\text{ eV}$ (pour $x = 1$). La composition la plus efficace est $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, pour $x = 0,3$, avec une bande interdite de $1,15\text{ eV}$, ce qui en fait un matériau absorbeur le plus proche du silicium cristallin en termes de bande interdite ($1,1\text{ eV}$). Une couche interfaciale (dite « couche tampon ») de CdS, ou de plus en plus de ZnS, de type n d'une cinquantaine de nanomètres est ensuite déposée par dépôt chimique en solution. Elle permet d'adapter l'interface entre le CIGS et les couches de ZnO (oxyde de zinc) non dopé (i-ZnO) et d'oxyde transparent conducteur de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) de type n que l'on dépose ensuite par pulvérisation cathodique pour prendre le contact avant, tout en laissant passer un maximum de lumière qui sera ensuite absorbée par le CIGS.

Actuellement, de nombreuses recherches portent sur la diminution des coûts de fabrication des cellules solaires à base de CIGS, avec par exemple la mise au point des dépôts atmosphériques qui constituent l'un des leviers pour abaisser le coût de production. En effet, la filière CIGS développée en France, particulièrement au sein de la société NEXCIS, fait appel à une technologie de production du CIGS basée sur l'électrolyse, au lieu des technologies classiques de dépôt à partir de procédés sous vide. Dans le même esprit, la société américaine IBM travaille sur la mise en place d'une filière basée sur la sérigraphie. Ces méthodes, particulièrement bien adaptées aux grandes surfaces, sont rendues possibles grâce à la tolérance exceptionnelle du CIGS aux défauts structuraux et chimiques, contrairement au silicium.

Un autre avantage de la technologie CIGS est qu'elle permet de fabriquer aisément des modules sur des supports souples, d'un poids plus faible que pour le verre, souples d'utilisation, de mise en œuvre et de transport. Un avantage majeur réside également dans leur coût, potentiellement très faible, qui en fait des supports de choix pour le futur.

Le succès de la filière CIGS, qui atteint aujourd'hui la maturité technologique et amorce son développement industriel, démontre la pertinence stratégique des matériaux chalcogénures pour une conversion photovoltaïque compétitive et à haut rendement. Toutefois, le potentiel de cette filière est encore largement inexploité et la marge de progression en matière d'innovation est très importante. On peut noter par exemple le développement d'une filière couche mince à base de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, noté CZTS, qui s'apparente à la filière $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), mais sans les éléments rares indium et gallium. Enfin, une autre des tendances fortes qui se dessine est d'aller vers des couches de CIGS de plus en plus minces ($< 500\text{ nm}$) et faisant de plus en plus appel aux techniques les plus avancées d'ingénierie optique.

La chimie de la manipulation de la lumière

Concentrateurs solaires luminescents

La concentration du flux solaire incident permet de diminuer la quantité de matériau photovoltaïque souvent rare et onéreux, mais également d'augmenter le rendement de la cellule. Un système de concentration optique non imageant

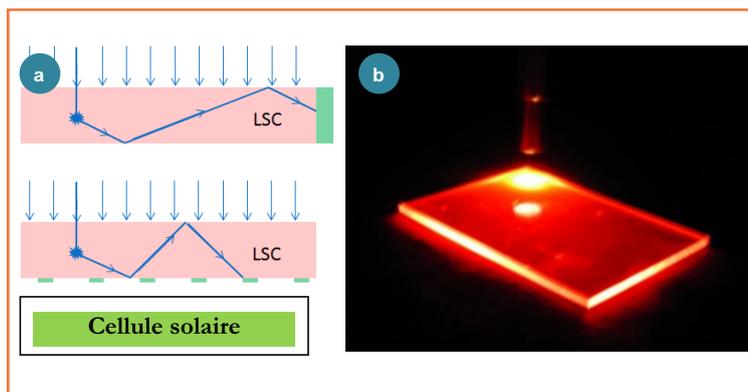


Figure 3 - (a) Principe du concentrateur solaire luminescent (LSC) : la lumière incidente entre dans le LSC et est absorbée par un luminophore. La lumière est ensuite réémise à une longueur d'onde plus grande. Une certaine fraction de la lumière réémise reste piégée dans le LSC du fait des réflexions internes totales, pour atteindre finalement la cellule, placée sur les côtés ou en face arrière du LSC [6]. (b) Photographie de LSC éclairé par une LED. L'effet guide d'onde est bien visible sur les bords (© F. Proise, IRDEP).

et particulièrement intéressant suscite depuis ces dernières années de nombreuses recherches : le concentrateur solaire luminescent (ou LSC, « luminescent solar concentrator »). Capable de concentrer à la fois les composantes directe et diffuse de la lumière, il ne nécessite pas de système de suivi de la course du Soleil et est de ce fait peu coûteux.

Le concentrateur solaire luminescent peut être défini comme une cavité piégeant la lumière jusqu'à ce que, par jeu de réflexions internes totales, les photons atteignent la cellule photovoltaïque. Cette cavité est généralement constituée d'une matrice (en polymère, PMMA par exemple) dopée par une molécule fluorescente. Cette dernière absorbe les photons incidents puis les réémet vers des longueurs d'onde plus grandes de manière isotrope, permettant la réflexion interne totale sur les faces du LSC. Différentes structures sont possibles de façon à assurer le meilleur piégeage : la configuration généralement proposée place les cellules sur les côtés de la cavité, mais les modélisations et résultats obtenus montrent que la disposition en face arrière est tout aussi performante (figure 3) [6].

Les molécules organiques fluorescentes efficaces pour les LSC appartiennent principalement aux familles des rhodamines, coumarines, pérylènes, naphthalimides [7] (figure 4).

Pour améliorer l'absorption et ainsi le rendement du dispositif, il a été démontré que l'adjonction en face avant d'un filtre photonique 3D (ou cristal photonique, ou encore PBS pour « photonic band stop ») permettait de réduire les pertes et d'augmenter le piégeage des photons présents dans le cône d'échappement sous l'angle critique. Un cristal photonique, à l'instar d'un cristal atomique qui diffracte les fonctions d'onde électronique pour former des bandes occupées et des bandes d'énergie interdites, diffracte lui les ondes électromagnétiques dans un arrangement périodique de matériaux présentant un contraste d'indices optiques structurés à l'échelle micrométrique. Il permet de faire des filtres optiques dont le comportement (passant ou non) est ajustable en longueur d'onde et en direction de propagation. Des cristaux photoniques de type opale ou opale inverse sont de bons candidats pour remplir cette fonction de PBS. Pour les cellules solaires, différentes structures périodiques sont étudiées : réseaux de trous, de plots, empilement de nanoparticules...

L'opale, cristal naturel, est composée de nanoparticules de silice monodisperses, dont l'empilement périodique cubique face centrée présente un gap dans le domaine du

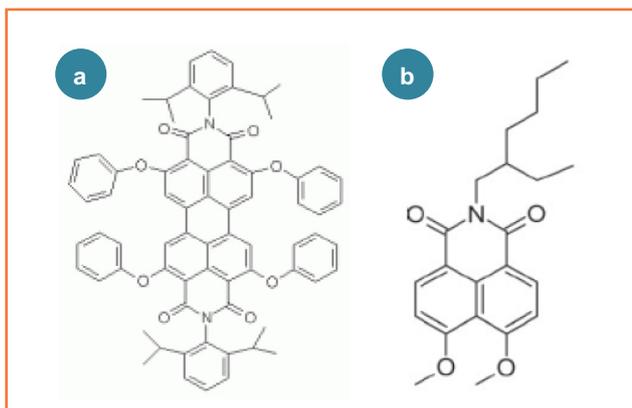


Figure 4 - Exemples de fluorophores utilisés dans les LSC : (a) acide pérylène 1,8,7,12-tétraphénoxy-3,4,9,10-tétracarboxylique bis-(2',6'-diisopropylanilide) qui donne une couleur rouge ; (b) 4,5-diméthoxy-N-(2-éthyl hexyl) naphthalimide qui donne une couleur bleu-violet.

visible, la longueur d'onde dépendant principalement du diamètre des particules. Les opales peuvent être créées artificiellement au laboratoire et déposées ensuite sur la face avant du LSC (par « spin-coating », « dip-coating », sédimentation...) [8-9].

Up- et down-conversion

La principale limite au rendement des cellules photovoltaïques est l'inadéquation entre le spectre du rayonnement solaire incident et le spectre d'absorption de la cellule. Pour améliorer le rendement de conversion lumière/courant électrique, il est donc nécessaire de créer, à partir du rayonnement solaire, un rayonnement secondaire qui soit adapté à la sensibilité spectrale des cellules. La conversion de photons a donc pour but de « modifier » le spectre solaire, de façon à optimiser l'absorption des cellules solaires, en limitant ainsi les pertes par thermalisation et par réflexion. Deux phénomènes de conversion de fréquence peuvent être exploités, communément appelés « up-conversion » et « down-conversion ». L'up-conversion (UC) consiste à combiner deux photons de faible énergie afin d'obtenir un photon plus énergétique. Au contraire, la down-conversion (DC) permet d'obtenir deux photons de moindre énergie à partir d'un photon très énergétique (figure 5).

Dans le cas de l'up-conversion, le matériau « up-converter » est placé derrière une cellule bifaciale conventionnelle

[10] de façon à ce que les photons non absorbés par la cellule soient convertis par le matériau up-converter. Un miroir réfléchit ces nouveaux photons vers la cellule. Dans le cas de la down-conversion, la couche DC est placée sur la face avant de la cellule solaire et permet la conversion d'un photon ultraviolet en plusieurs photons visibles.

Cependant, comme la section efficace des terres rares utilisées reste étroite et que l'efficacité n'est donc vraiment améliorée que sous concentration, les résonances plasmoniques se sont révélées intéressantes pour exalter davantage le phénomène [12]. Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est très supérieure à la taille de la particule, tous les électrons libres de la bande de conduction soumis au même champ oscillent collectivement et en phase. Lorsque cette fréquence d'oscillation correspond à celle de l'onde incidente, il se produit un phénomène de résonance, appelé aussi résonance de plasmon de surface (RPS). Il semble alors intéressant de réaliser le couplage entre une couche de matériau up-converter et des nanoparticules métalliques dont la résonance plasmonique correspond à la longueur d'onde des photons réémis par le matériau UC.

Dans le cas de $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, des nanoparticules d'or périodiquement réparties ont permis d'exalter d'un facteur $\times 400$ l'intensité UC obtenue par rapport à l'effet obtenu avec la couche UC seule [13] (figure 6).

Conclusion

Nous avons vu que le processus de conversion photovoltaïque était en fait un processus électrochimique. La recherche de matériaux efficaces, stables, et basés sur des éléments abondants et non toxiques nécessite de faire appel à divers domaines de la chimie, de la chimie du solide aux sciences des interfaces. L'économie d'atomes est aussi un objectif très important.

Enfin, les matériaux fluorescents offrent des opportunités pour la manipulation des photons permettant d'envisager une augmentation significative des rendements de conversion.

Dans un futur plus ou moins éloigné, nous saurons probablement fabriquer des cellules solaires ayant un rendement à 80 % de la limite théorique, donc à plus de 60 % de rendement de conversion, utilisant des quantités de matériaux actifs très faibles (des densités de 6 MW/cm^3 sont atteignables) et durables. Dans tous ces domaines, la chimie a et aura toute sa place.

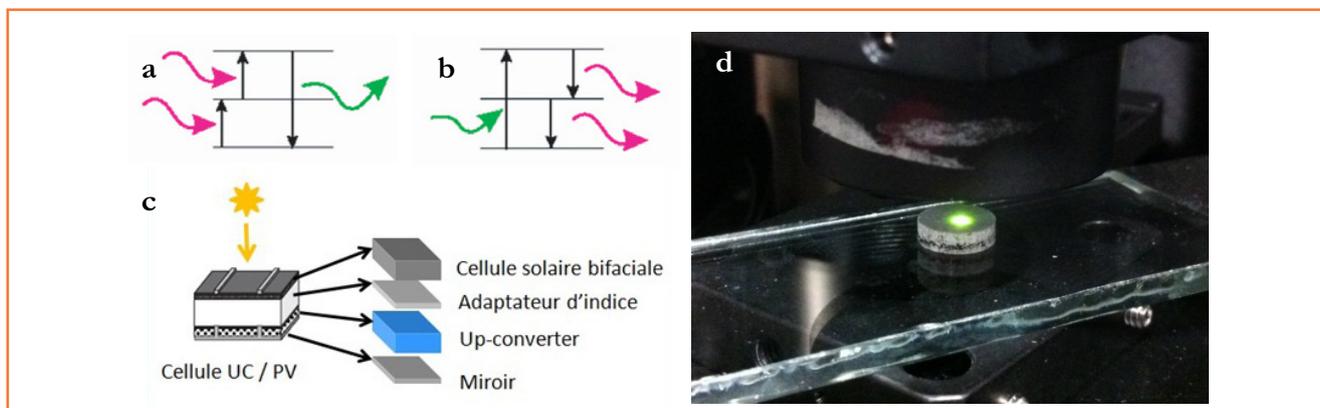


Figure 5 - Principe de (a) l'up-conversion et (b) de la down-conversion. (c) Dispositif photovoltaïque couplé au matériau up-converter. (d) Échantillon de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, $\lambda_{\text{excitation}} = 1,55 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{émission}} = 550 \text{ nm}$. Les études de ces dernières années ont montré que les oxydes et fluorures dopés aux terres rares, notamment erbium et ytterbium, étaient bien adaptés pour les conversions de fréquence, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ étant considéré comme le plus efficace et présentant les meilleurs rendements actuels [11].

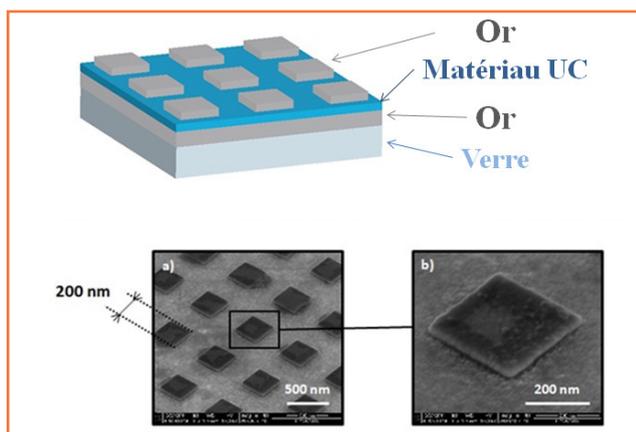


Figure 6 - Structures plasmoniques composées d'un miroir en or, d'une couche de matériau UC en $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ et de nanoparticules d'or [13].

Références

- [1] Paire M., Guillemoles J.-F., Lincot D., Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, *La Recherche*, **2013**, 472, p. 52.
- [2] Lincot D., Guillemoles J.-F., Roca I., Cabarrocas P., Escoubas L., Slaoui A., L'électricité fille du Soleil, *Dossier n° 69, Pour la Science*, **2010**.
- [3] Guillemoles J.-F., Slaoui A., Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque : mythe ou réalité, *L'Act. Chim.*, **2009**, 331, p. 41.
- [4] Guillemoles J.-F., Demain, le photovoltaïque : les révolutions anticipées, in Dossier photovoltaïque, Equer B. (ed.), *Reflets de la Physique*, **2007**, p. 28.
- [5] Shockley W., Queisser H.J., Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32(3), p. 510.
- [6] Proise F., *Study and realisation of micro/nano photovoltaic cells and their concentration systems*, Thèse Université Paris 6, **2014**.
- [7] Debije M.G., Verbunt P.P.C., Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, p. 12.
- [8] Razo D.A.S., Garrone E., Geobaldo F., Descrovi E., Chiodoni A., Giorgis F., A version of Stober synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, 10(3), p. 1225.
- [9] Waterhouse G.I.N., Waterland M.R., Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, *Polyhedron*, **2007**, 26, p. 356.
- [10] van Sark W.G.J.H.M., de Wild J., Rath J.K., Meijerink A., Schropp R.E.I., Upconversion in solar cells, *Nanoscale Research Letters*, **2013**, 8, p. 81.
- [11] Lian H., Hou Z., Shang M., Geng D., Zhang Y., Lin J., Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells, *Energy*, **2013**, 57, p. 270.
- [12] Atwater H.A., Polman A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, **2010**, 9, p. 205.
- [13] Andriamiadamanana C., Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque, Thèse, Université Paris 6, **2012**.



N. Naghavi



J.-F. Guillemoles



A.-L. Joudrier

Negar Naghavi est directrice de recherche et **Jean-François Guillemoles**, directeur de recherche, au CNRS à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)*. Jean-François Guillemoles est également directeur de NextPV, Laboratoire International Associé entre le CNRS, l'Université de Bordeaux et l'Université de Tokyo, où il est actuellement en poste.

Anne-Laure Joudrier est maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Elle effectue ses recherches à l'IRDEP*, principalement sur les matériaux pour l'optique et le photovoltaïque (cristaux photoniques, up-conversion, LSC).

* IRDEP, UMR 7174 CNRS/EDF/ENSCP, EDF R & D, 6 quai Watier, F-78401 Chatou Cedex.
Courriels : negar.naghavi@chimie-paristech.fr ; anne-laure.joudrier@chimie-paristech.fr ; jf-guillemoles@chimie-paristech.fr



Spectrophotomètres UV-Visible
UV-2600/2700

Prenez une longueur d'onde d'avance

Grâce à son réseau exclusif Lo-Ray-Light, la nouvelle série UV-2600/2700 présente un **taux de lumière parasite extrêmement bas** offrant ainsi une **grande plage de linéarité de mesure**.

De plus son **design compact** (réduction de 28% de ses dimensions comparées au modèle antérieur) vous offre un gain de place important dans le laboratoire.

Enfin le logiciel de validation intégré permet un suivi automatisé de l'instrument suivant les GLP/GMP et les normes EPA/ASTM.

UV-2600 : L'évolution spectrale
Couplé à la nouvelle sphère ISR-2600Plus, l'UV-2600 peut effectuer des mesures de 185 à 1400 nm. Vous pourrez ainsi répondre à toutes vos demandes d'analyses actuelles et futures jusqu'au proche infrarouge.

UV-2700 : Linéarité maximale
Grâce à son double monochromateur, l'UV-2700 peut lire les absorbances au-delà de 8.0 Abs. Vous pourrez ainsi limiter vos dilutions et mesurer vos échantillons solides les plus opaques.

www.shimadzu.fr

