Dossier de la Société Française de Physique

Dossier Photovoltaïque

Rédacteur en chef invité : Bernard Equer



www.sfpnet.fr

Un « dossier photovoltaïque » dans Reflets de la physique

Une des missions et un des engagements de la Société Française de Physique est de mieux faire comprendre au public les problèmes scientifiques relatifs à la production d'énergie et de participer aux débats de société associés. C'est dans cet objectif que vient d'être mise en place une nouvelle commission « Énergie et environnement » (voir p. 7) et que nous publions dans *Reflets de la physique* un « dossier photo-voltaïque » où sont présentées les principales directions de recherche actuelles dans ce domaine et les différentes problématiques scientifiques soulevées.

À l'heure où le recours à des sources d'énergie renouvelables et non polluantes est une des priorités de notre société, la conversion photovoltaïque, c'est-à-dire la conversion directe du rayonnement solaire en courant électrique (continu), paraît une voie à privilégier. Elle pourrait également permettre aux habitants aux pays en développement d'accéder à l'énergie dans le respect de l'environnement.

La conversion photovoltaïque est obtenue au moyen de « cellules » constituées de semi-conducteurs, le plus souvent en silicium cristallin (la première cellule solaire efficace a été fabriquée en 1954). Le développement de l'énergie photovoltaïque nécessite des efforts de recherche pluridisciplinaire, associant physiciens, chimistes et ingénieurs. Dans ce domaine, les problèmes posés aux physiciens sont encore nombreux : compréhension fine du rôle des impuretés et des défauts, recherche théorique et expérimentale sur les propriétés des nouveaux matériaux, développement de procédés de conversion à haut rendement...

Ce « dossier photovoltaïque » regroupe les articles parus dans les numéros 5 et 6 de *Reflets de la physique*. Nous y abordons d'une part la filière historique du silicium cristallin, largement dominante aujourd'hui, d'autre part les matériaux et concepts en rupture, portant l'espoir d'un progrès substantiel en termes d'augmentation des rendements et d'abaissement des coûts.

Les quatre premiers articles de ce dossier décrivent la situation actuelle : Santo Martinuzzi rappelle les principes de la conversion photovoltaïque, tandis que Christian Trassy montre que la métallurgie du silicium « solaire » pose encore des problèmes nouveaux et difficiles. Parmi les *challengers* de la filière dominante, deux filières en couches minces suscitent en France un intérêt notable. L'une, basée sur le cuivre-indiumdisélénium, fait l'objet d'un effort conjoint d'EDF et du CNRS, dont Daniel Lincot et Jean-François Guillemoles font la synthèse. L'autre concerne la famille du silicium amorphe hydrogéné et ses descendants : l'article de Jean-Eric Bourée et Pere Roca i Cabarrocas fait le point sur les évolutions récentes de cette filière.

À long terme, le développement du PV nécessitera des sauts technologiques importants. Ceux-ci pourront porter sur l'utilisation de nouveaux procédés et matériaux à bas coûts, comme dans la récente filière des matériaux organiques, présentée par Pierre Destruel et Isabelle Seguy. Une autre voie est la réalisation de dispositifs capables de tirer un meilleur parti de l'énergie solaire disponible, ainsi que l'explique J.F. Guillemoles dans son article sur les hauts rendements. La concentration du rayonnement solaire constitue l'une des approches possibles, dont Alain Dollet rappelle les principes.

Enfin, un bref aperçu des programmes nationaux de recherche et développement dans le photovoltaïque (ANR, ADEME, CEA) clôt ce dossier.

L'effort industriel mondial est considérable et connaît en France un déploiement récent et important. Il est à peine évoqué ici et le lecteur est invité à consulter les revues spécialisées* et les sites institutionnels européens**.

Bernard Equer Rédacteur en chef invité du Dossier Photovoltaïque Charles de Novion Rédacteur en chef de Reflets de la physique

Michèle Leduc Présidente de la Société Française de Physique

* Systèmes Solaires (www.energies-renouvelables.org) Photon International (www.photon-magazine.com) Sun & Wind Energy (www.sunwindenergy.com)

** www.PVPS.org et www.eupvplatform.org.

Bernard Equer

Après une première partie de carrière en physique des particules au LPNHE de l'École polytechnique à Palaiseau et au Laboratoire de physique corpusculaire du Collège de France, Bernard Equer est passé de la physique des détecteurs solides à celle du photovoltaïque en couches minces.

Il a alors créé en 1986 le Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces (LPICM, UMR 7647 CNRS-École polytechnique), dont il a assuré la direction jusqu'en 1998.

Il y a développé une activité photovoltaïque autour des couches minces de silicium amorphe.

De 1998 à 2004, il a été chargé du programme des énergies renouvelables au Ministère de la recherche. En 2005, il a assuré le démarrage du programme photovoltaïque de l'Agence Nationale de la Recherche. Bernard Equer est directeur de recherches émérite au CNRS.

Nous remercions Vincent Boulanger de nous avoir permis l'accès à la photothèque de *Systèmes Solaires*, d'où sont issues plusieurs photos et images reproduites dans ce dossier sur le photovoltaïque (en particulier l'image de couverture).

2

Sommaire







FONDEM

Bruno Bamba / Région Réunion.
 d'après photo EMIX.

Photo : Fond : d



En couverture : Centrale photovoltaïque de 1 MWc de la ville du Port, à la Réunion, mise en service en décembre 2006.

Éditorial Un « dossier photovoltaïque » dans <i>Reflets de la physique</i> B. Equer, C. de Novion et M. Leduc	2
Dossier photovoltaïque	4
Avant-propos - L'électricité solaire photovoltaïque : présent et futur ^{B. Equer}	4
Compte-rendu de la 22 ^e Conférence européenne sur le photovoltaïque A. Slaoui	6
Quelques rappels : Le spectre solaire - L'absorption de l'énergie lumineuse S. Martinuzzi	7
Les cellules solaires au silicium cristallin ^{S. Martinuzzi}	9
La métallurgie du silicium solaire ^{C. Trassy}	14
Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂ D. Lincot et J. F. Guillemoles	17
Cellules solaires en couches minces à base de silicium J.E. Bourée et P. Roca i Cabarrocas	21
Les cellules photovoltaïques organiques P. Destruel et I. Seguy	25
Demain, le Photovoltaïque : les révolutions anticipées J.F. Guillemoles	28
Conversion photovoltaïque de l'énergie solaire concentrée A. Dollet	32
La vision du CEA en matière d'électricité solaire photovoltaïque P. Malbranche	33
Une plateforme technologique CNRS : Process-PV à Strasbourg	34
Le programme de recherche photovoltaïque de l'ANR et de l'ADEME A. Claverie et P. Couffin	35
L'électricité photovoltaïque	36

Comité de rédaction Président : Jean-Pierre HULIN

Membres : Patricia BASSEREAU - Michel BELAKHOVSKY - Jacques CHOMILIER - Anne DAVAILLE - David GUÉRY-ODELIN -Étienne GUYON - Pascale HENNEQUIN - Georges LANDA - Roland LEHOUCQ - Jérôme MARGUERON - Charles de NOVION - Sophie REMY - Claude SÉBENNE - José TEIXEIRA - Guy TREGLIA - Jean VANNIMENUS - Christophe YÈCHE Directeur de la publication : Sylvie MAGNIER Rédacteur en chef : Charles de NOVION Secrétaire de rédaction : Agathe CYMER Graphistes-Maquettistes : Lætitia MORIN - Keith VILLEMEUR

dépôt légal 1er trimestre 2008 - Commission Paritaire 0310 G 86176 - ISSN 1953-793 X © SFP Édité à 100 exemplaires - IMP Blanchard, 92350 Le Plessis-Robinson - 01.41.07.97.97 Société française de physique, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris - Tél. : 01.44.08.67.10. Fax : 01.44.08.67.19 e-mail : sfp@sfpnet.org - Serveur : http://www.sfpnet.fr SFP Bulletin, Institut Henri-Poincaré, 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75005 Paris e-mail : sfp-bulletin@ihp.jussieu.fr

> Reflets de la Physique 3



Panneaux photovoltaïques sur les toits de la « Cité du Soleil », Heerhugowaara (près d'Alkmaar), Pays-Bas.

(1) Selon EurObserv'ER

- (www.energies-renouvelables.org).
 (2) L'unité de mesure de la production de cellules et modules photovoltaïques est le watt-crête installé, qui correspond à une puissance de l'watt lors de l'illumination par le soleil, sous incidence pormule à la bitinde de 45°.
- (3) Le choix du taux d'actualisation de l'investissement et du taux d'inflation explique la large variabilité des chiffres.
- (4) Pour mémoire, le prix moyen dans l'Union Européenne de l'électricité à usage domestique est de 0,11 €/kWh.

L'électricité solaire photovoltaïque : présent et futur

Bernard Equer (bernard.equer@polytechnique.edu), Directeur de recherches émérite au CNRS

Les craintes inspirées par le réchauffement climatique ont naturellement ravivé l'intérêt pour des sources d'énergie propres, non productrices de gaz à effet de serre et susceptibles de s'inscrire dans le cadre d'un développement durable. Dans ce contexte, l'Union Européenne a pris la décision ambitieuse de produire plus de 20 % d'électricité renouvelable d'ici 2010 et 20 % d'énergies renouvelables dans sa consommation énergétique globale d'ici 2020. Considérées comme plus proches de la maturité, les techniques de production d'électricité éolienne et de production d'eau chaude par des panneaux solaires ont été les premières à bénéficier de politiques offensives pour aider leur diffusion. Le développement spectaculaire de l'éolien chez nos voisins européens, à commencer par l'Allemagne, restera un événement marquant de la décennie.

Moins visible, la production directe d'électricité par des modules photovoltaïques (PV), technique séduisante par l'absence d'éléments mécaniques ou de fluides, connaît aussi un développement explosif. Avec une croissance soutenue de l'ordre de 40 % par an depuis dix ans (voir fig. 1), l'industrie photovoltaïque mondiale a produit en 2006 près de 2500 hectares de modules. Ceux-ci représentent une puissance crête de 2,5 GW⁽¹⁾ et sont capables de générer environ 2,5 TWh par an. Certes, la contribution actuelle de l'électricité solaire PV à la production d'énergie, est encore négligeable. Avec un parc de 3,4 GW, majoritairement allemand, l'Europe ne produit encore que 3 TWh environ. Il est vrai également que des incertitudes subsistent sur l'insertion de cette forme d'électricité dans les réseaux qui auront à gérer son intermittence et sa disponibilité aléatoire. Néanmoins, cette croissance rapide, témoin de la confiance des utilisateurs et des investisseurs, a fini par attirer l'attention du monde de l'énergie et enracine la conviction que le PV figurera à coup sûr dans le bouquet énergétique futur d'énergies propres.

Les produits PV commercialisés aujourd'hui sont déjà le résultat d'une technique performante qui garantit des produits fiables. Le développement de la filière a été longtemps freiné par un coût jugé excessif face aux énergies fossiles ou nucléaires. Mais la prise de conscience se fait, lentement il est vrai, que nos sociétés doivent payer un certain prix pour garantir un avenir supportable en termes de pollution et de sécurité, bref de développement durable. La France a rejoint les nations, comme l'Allemagne et le Japon, qui considèrent qu'il faut des aides de l'État pour que cette technique devienne compétitive. Des mesures d'aide fortes ont été prises, à la suite de la loi Énergie de 2005, pour encourager les particuliers et les industriels à investir dans le PV, en leur garantissant le rachat de leurs kWh dans des conditions favorables.

S'il ne disparaît pas, le critère de stricte compétitivité économique, c'est-à-dire le prix du kWh électrique, n'est donc plus déterminant. Néanmoins, il est clair que les aides accordées aujourd'hui ne sont pas supposées à fonds perdus. C'est un pari sur l'avenir : les progrès de l'industrie et ceux de la recherche doivent permettre d'atteindre au plus vite la rentabilité, à condition que les comparaisons entre ressources énergétiques soient effectuées sans biais et en prenant en compte tous leurs avantages ou inconvénients.

Trois facteurs contribuent à établir le prix du kWh : le rendement énergétique, c'est-à-dire la fraction du rayonnement solaire convertie en électricité, le coût de fabrication du m2 de modules et la durée de vie de ces modules. Les deux premiers facteurs déterminent le prix du watt-crête (Wc)⁽²⁾, tandis que la durée de vie permet une évaluation du coût du kWh à partir du nombre de kWh produits. Les produits commerciaux offrent des rendements allant de 6 à 20 %, mais pour un prix du watt-crête sensiblement constant, de l'ordre de 3 à 5 €/Wc. La durée de vie excède les 20 ans pour les bons produits, ce qui conduit à un coût du kWh actualisé de l'ordre de 0,20 € à 0,35 €⁽³⁾, sans compter les coûts liés à l'installation⁽⁴⁾.



Figure 1 : Évolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques (en mégawatts-crête), d'après EurObserv'ER.

> Dossier Photovoltaïque

La décroissance des coûts du Wc se poursuit régulièrement depuis 30 ans, selon une loi d'apprentissage où le coût décroît de près de 20 % chaque fois que la production cumulée double. À ce rythme, on peut attendre que le PV devienne compétitif en Europe entre 2020 et 2040, selon les conditions économiques qui régneront à cette époque.

De nombreuses filières ont été expérimentées dans les 30 dernières années dans l'espoir de découvrir le matériau qui permettrait la meilleure performance économique. Aujourd'hui encore, la compétition est forte entre la filière historique du silicium cristallin, largement dominante avec plus de 90% du marché (voir fig. 2), et un nombre restreint d'autres filières, parmi lesquelles plusieurs matériaux en couches minces portent l'espoir d'un progrès substantiel en termes d'abaissement des coûts.

L'augmentation des rendements focalise particulièrement l'intérêt des chercheurs. Le graphique de la figure 3 montre que toutes les filières continuent de progresser de façon remarquablement continue depuis trente ans. Il n'y a pas eu de grandes ruptures dans cette progression et les nouvelles filières suivent sensiblement la même pente que les anciennes. On a pu montrer que la limite théorique du rendement de conversion énergétique se situe au-delà de 80 % et n'est pas, a priori, hors d'atteinte. Les records en laboratoire le rappellent régulièrement, tel celui de 40,7 % récemment obtenu aux USA grâce à des cellules hélas trop complexes pour une utilisation commune. Mais, le challenge est là et constitue une motivation essentielle de la recherche.

Comme nous le rappelions plus haut, la France a pris une position très favorable à l'électricité photovoltaïque avec la loi de juillet 2005 fixant les orientations de la politique



D'après Jean-Claude Müller

énergétique (loi POPE). Les décrets d'application prévoient en effet le rachat des kWh produits dans de très bonnes conditions (0,30 €/kWh, éventuellement porté à 0,55€/kWh dans le cas d'une réelle intégration au bâti des modules), assorties d'un crédit d'impôt pour les particuliers. Ces mesures, qui tranchent avec la grande réserve du passé, ont rapidement suscité un fort élan industriel. Celui-ci s'appuie sur le contexte récent des pôles de compétitivité : ainsi, dans le cadre du pôle CapEnergies en Provence-Côte d'Azur, l'usine SILPRO à Saint-Auban devrait produire 3 à 4000 tonnes de silicium de qualité solaire dès 2009. En Rhônes-Alpes, le pôle TENERRDIS abritera un grand consortium industriel ALLIANCE-PV, couvrant les étapes du processus de fabrication allant du lingot au module et incluant l'Institut d'Énergie Solaire créé en 2006 près de Chambéry, Photowatt, premier fabricant national de cellules et modules et les autres partenaires régionaux. L'Agence pour l'Innovation Industrielle est fortement impliquée dans ces projets de plusieurs centaines de millions d'euros chacun. Le contexte industriel et scientifique est présent et de haut niveau. Le marché mondial est fortement demandeur et la volonté politique est manifeste. Il aurait été dommage de ne pas saisir ces opportunités.

Figure 2 : Répartition de la production mondiale (en watt-crête) de modules photovoltaïques suivant les différentes filières, en 2006.

c-Si : silicium monocristallin. mc-Si : silicium multicristallin. μc-Si : silicium microcristallin. a-Si : silicium amorphe.

CIS : diséléniure de cuivre et d'indium. Ces chiffres, basés sur les informations données par de nombreux fournisseurs et experts, diffèrent quelque peu suivant les agences qui collectent les données.



Un rêve de photovoltaïcien : une cellule souple. Photo d'une cellule à colorants organiques déposés sur une couche de dioxyde de titane. Les recherches actuelles visent à remplacer l'électrolyte par un polymère, ce qui permet de réaliser un produit souple, mais pour l'instant au prix d'une forte chute de rendement.



Figure 3 : Progression des rendements des différentes filières.

Les cellules à colorants, développées à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, sont des hybrides organiques/ inorganiques qui contiennent un électrolyte liquide. Elles ont dépassé 10 % de rendement en laboratoire. Mais elles ne sont pas étudiées en France et ne sont pas traitées dans ce dossier (cf. M. Graetzel, "Photoelectrochemical cells", Nature 414 (2001) 338-344).

Sur cette figure n'est pas indiqué le dernier record de 40,7%, obtenu par Spectrolab en 2006 sur une triple jonction à concentration.

(Source : NREL, www.nrel.gov)

Compte-rendu de la 22^e Conférence européenne sur l'énergie solaire photovoltaïque (EU PVSEC-22, Milan, 2007)



Figure 1 : EU PVSEC-22. Répartition des exposants par nationalité et par m² de stand. On voit que la Chine et Taïwan sont déjà présents pour 13% de l'exposition.

Cette conférence (EU PVSEC-22 : 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference) s'est déroulée du 3 au 7 septembre 2007 à Milan, où elle célébrait son trentième anniversaire. Elle rassemblait plus de 3000 scientifiques et ingénieurs provenant de 83 pays, parmi lesquels les plus représentés étaient l'Allemagne (849 participants), suivie des États-Unis (424) et de l'Italie (202), la France ne venant qu'en 7^e position avec 112 représentants, tandis que la Chine et Taïwan en totalisaient 124. La conférence de Milan comportait aussi une exposition industrielle, qui a attiré plus de 12 000 personnes et rassemblait 520 exposants de 32 pays (fig. 1). C'est à ce jour la plus grande exposition photovoltaïque.

La conférence de Milan traitait de tous les aspects scientifiques et techniques de la conversion photovoltaïque, du matériau aux systèmes, en passant par les politiques nationales d'incitation à l'utilisation de cette énergie verte. Le silicium reste toujours le matériau de base des modules PV (96.1 % du marché) sous forme monocristalline et multicristalline, mais également en ruban et sous forme amorphe. Les autres couches minces émergentes sont le tellurure de cadmium et le cuivre-indium-selenium. Il n'était donc pas surprenant que la majorité des travaux présentés à cette conférence ait concerné la technologie du silicium en plaquettes et rubans, avec pour objectifs les hauts rendements et les

faibles coûts par la réduction de l'épaisseur, le silicium type n et des procédés de cellules innovants. On notait la forte présence des grands industriels (Sanyo, Sunpower, Mitsubishi, Kyocera, BP-Solar) et les annonces de records de rendement et de nouvelles unités de production aux capacités accrues, en vue de réduire fortement les coûts. On peut citer, en particulier, la combinaison du Si cristallin et du silicium amorphe qui a permis le record absolu en rendement pour des technologies simples (22,3 %). Le silicium de type n (au lieu du type p le plus utilisé), relativement mince (< 180 µm d'épaisseur), associé à des contacts en face arrière, a également été très étudié cette année, et les rendements obtenus sont très prometteurs (22,4 % sur grande surface de 12,5 x 12,5 cm^2). Cette technologie pourrait être industrialisée par Sunpower.

Les couches minces (< 5 µm d'épaisseur) sont en plein essor industriel, grâce à la perspective de réduction du coût à moins de $1 \in /Wc$ avant 2010. Dans le domaine des cellules tandem en silicium amorphe et microcristallin, on note l'intention de Mitsubishi de développer la technologie utilisant des réacteurs plasma de dépôt en phase vapeur à très grande fréquence, permettant de réaliser un module toutes les 3 minutes ! D'autre part, les modules de 94 cm² en silicium polycristallin de 2,2 µm d'épaisseur, déposé sur verre, de la société CSG, ont atteint un rendement record de 10,4 %. Concernant les couches minces à base de CuIn(Ga)Se (ou CIS) et CdTe, on a pu noter des démonstrateurs à haut rendement (19,5 %) et de nouveaux développements industriels. Ainsi, en Allemagne, la société Würth Solar a l'intention de produire 30 MW de modules CIS en 2008.

Plus prospectives et donc plus proches de la recherche, plusieurs présentations ont porté sur la future génération de cellules photovoltaïques à base de matériaux inorganiques et/ou organiques, en vue de tester des concepts originaux et d'atteindre des très hauts rendements (> 30 %). On doit évidemment citer les cellules tandem à multijonctions (Ge/GaInAs/GaInP), produites en particulier par la société Spectrolab, qui ont démontré un rendement de 40,7 %, mais sous lumière concentrée. Le coût exorbitant de ces cellules pousse à développer des procédés moins coûteux, parmi lesquels la réalisation de cellules par implantation ionique d'azote dans GaAs ou GaAsP pour fabriquer des composés GaAsN(P) ou encore la production de ZnMnOTe par ablation laser. Enfin, des progrès notables ont été obtenus dans la voie qui consiste à réaliser des cellules tandem uniquement à base de silicium, en tirant avantage des propriétés des boîtes et des fils quantiques pour moduler l'absorption des photons.

Abdelillah Slaoui

(Abdelillah.Slaoui@iness.c-strasbourg.fr) InESS, 67037 Strasbourg Cedex 2

Ndlr. La prochaine conférence EU PVSEC se tiendra à Valencia, Espagne, du 1^{er} au 4 septembre 2008. Elle aura une présidence française : vingt ans après celle de Florence en 1988, présidée par Ionel Solomon, la 23^e conférence sera présidée par Daniel Lincot (IRDEP).

Pour plus d'informations

www.photovoltaic-conference.com www-emrs.c-strasbourg.fr www.pvsec17.jp

Quelques rappels

Le spectre solaire. L'absorption de l'énergie lumineuse

Outre sa variabilité au cours du temps, l'éclairement solaire est polychromatique et subit l'influence de la couche atmosphérique traversée, tant pour son intensité que pour sa composition spectrale. Il s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge, comme le montre la figure 1. Le spectre de l'énergie émise par le soleil est à peu près celui du corps noir à 6000 K, et cette énergie est maximale pour $\lambda \sim 0.5 \mu m$ (dans le jaune vert).

L'énergie reçue à terre et sa variation spectrale sont référencées par la notation AMx : AM0 définit les conditions d'éclairement hors de l'atmosphère terrestre à la verticale du lieu ; en moyenne au sol, on utilise en France AM1,5, ce qui correspond à 100 mW/cm² (1 kW/m²). Il est clair que le rayonnement visible de longueur d'onde comprise entre 0,5 et 0,7 µm contient la plus grande partie de l'énergie rayonnée par le soleil. Mais il faut tenir compte du fait qu'un photon absorbé crée une seule paire électron-trou quelle que soit son énergie hv, et que l'excédent d'énergie incidente égale, il y a deux fois plus de photons à 1 µm qu'à 0,5 µm.

Le coefficient d'absorption optique α d'un matériau semi-conducteur varie beaucoup avec l'énergie des photons incidents : il est proche de 0 si h $\mathbf{v} < \mathbf{E}_{\rm g}$ et peut atteindre brutalement ou progressivement plus de $10^5 \, {\rm cm}^{-1}$ si h $\mathbf{v} > \mathbf{E}_{\rm g}$. De ce fait, les photons de grande énergie seront toujours absorbés près de la surface éclairée, alors que ceux d'énergie plus faible, mais toujours supérieure à $\mathbf{E}_{\rm g}$, seront absorbés en volume, plus ou moins profondément suivant la variation de α avec h \mathbf{v} . La figure 2 montre que, pour le silicium, la croissance de α avec h \mathbf{v} est douce, alors qu'elle est brutale pour l'arséniure de gallium.

Le calcul du photocourant dans une cellule photovoltaïque est assez complexe, car le taux de génération G(x) des paires électron-trou varie avec la profondeur x suivant la loi de Lambert : $G(x) = G(0) \exp(-\alpha x)$.

Santo Martinuzzi



Figure 1. Variation spectrale de la puissance émise par le soleil. La courbe AM0 correspond à l'éclairement en dehors de l'atmosphère. La courbe AM1, prise au niveau de la mer, se rapproche de la courbe AM0, mais est entachée de bandes d'absorption liées au contenu de l'atmosphère (O_2 , H_2O en particulier).



Figure 2. Variation du coefficient d'absorption optique avec l'énergie des photons incidents.

Une nouvelle commission « Énergie et environnement »

Le groupe Énergie de la SFP, sous l'impulsion de notre présidente, vient de muer en commission Énergie et Environnement, ce qui témoigne de l'importance de cette problématique pour le futur de l'humanité et du rôle primordial que doit y jouer la recherche. La commission compte aujourd'hui une dizaine de membres ; elle couvre déjà une large gamme de spécialités (nucléaire, solaire, fusion, efficacité énergétique, climat ...), et propose de nombreuses conférences (grand public, lycées, classes spécialisées), des articles de vulgarisation, des organisations de colloques, débats et bars des sciences.

Notre commission a l'ambition affichée de devenir une référence dans l'analyse physique de la problématique de l'énergie et de ses impacts environnementaux, ainsi qu'une source d'information objective à destination du grand public et des médias, de plus en plus concernés par cet énorme enjeu qui attend l'humanité dans les 50 ans à venir : fournir au monde l'énergie dont il a besoin, tout en réduisant drastiquement l'utilisation des combustibles fossiles, gros émetteurs de gaz à effet de serre.

Sylvain David Président de la commission (sdavid@ipno.in2p3.fr)

Livres disponibles publiés par la commission « Énergie et Environnement »

- « L'énergie dans le monde. Bilans et perspectives », J.L Bobin, H. Nifenecker, C. Stéphan, EDP-Sciences, nouvelle édition (2007).
- « L'énergie de demain »,
 J.L. Bobin, E. Huffer, H. Nifenecker,
 EDP-Sciences (2005), collection Grenoble Sciences.



Minerais de quartz et de charbon





Réduction

La filière du silicium photovoltaïque multicristallin



© ECN

Grains de Si (pureté > 99,99999 %)



Panneaux (= modules) solaires



Fusio



Cellule solaire

Procédé multi-étapes



Plaquette *(wafer)*

Les cellules solaires au silicium

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



Rappels sur l'effet photovoltaïque

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

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

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

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

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

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

Après une description

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



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



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

(1) E_g est de l'énergie potentielle. C'est elle que les porteurs minoritaires acquièrent, au moins, lors de leur création par les photons d'énergie $hv > E_g$; c'est elle qu'ils pourraient au maximum restituer sous forme d'énergie électrique, sous une tension $V \le E_g / q$. (2) Remarque : les valeurs des rendements calculés ne tiennent pas compte des pertes dues aux courants de fuite et à la résistance interne des cellules, qui dépendent de la technologie de fabrication. de charge d'origine intrinsèque dans le matériau non dopé (à 300 K, $n_i \sim 1,45.10^{10}$ cm⁻³ dans Si). Par exemple, dans du silicium de type n, dopé par N_d = 10¹⁵ cm⁻³ atomes donneurs, il y a 10¹⁵ cm⁻³ électrons et seulement ~ 2.10⁵ cm⁻³ trous à 300 K.

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

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

Si la diode est isolée électriquement mais éclairée par des photons d'énergie $hv > E_g$, des porteurs minoritaires traversent la jonction : des trous viennent s'accumuler dans la région p et des électrons dans la région n. Cet excès de charges négatives du côté n et positives du côté p polarise la jonction en direct, ce qui se traduit par une phototension. Si le taux de génération G de porteurs minoritaires est uniforme et q est la valeur absolue de la charge électronique élémentaire, la densité de photocourant peut s'écrire :

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

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

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

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

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

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

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

Le silicium n'est pas le mieux placé, mais d'autres considérations entrent en jeu et lui conferent un intérêt primordial. En effet, un matériau destiné à la fabrication de cellules solaires doit être abondant, non toxique et peu coûteux, car beaucoup de matière est exigée (avec un rendement de conversion de 20 % et une puissance solaire de 1 kW.m-2, il faudrait 5 km2 de cellules pour fournir 1 GW). Il faut aussi que les propriétés électriques des matériaux (longueurs de diffusion et durées de vie des porteurs minoritaires) soient les meilleures possibles pour que des cellules très performantes $(\eta > 20 \%)$ puissent être obtenues. Pour cela, la densité de dislocations doit être inférieure à 100 cm-2 dans un monocristal, et les concentrations en impuretés indésirables (métaux de transition) doivent être inférieures à 1013 cm-3 !!



Seul le silicium peut satisfaire de telles conditions, d'autant plus qu'il bénéficie des progrès de l'industrie de la microélectronique. Bien sûr, des tolérances en défauts et impuretés peuvent toujours être admises si on peut se contenter de rendements de conversion moyens ($\eta \sim 16$ %). Ce sera le cas du silicium polycristallin à gros grains (> quelques mm²), appelé aussi multicristallin (mc-Si). Il semble alors possible d'admettre des concentrations en impuretés métalliques de l'ordre de 10^{14} cm⁻³.

Les cellules solaires au silicium cristallin massif

En 2006, 93 % des cellules solaires ont été faites avec des plaquettes de silicium (32 % avec des monocristaux, 57 % avec des multicristaux et 4 % avec des rubans). La structure de ces cellules est toujours voisine de celle de la figure 1. La base, le plus souvent de type p, est dopée au bore, l'émetteur est obtenu par une diffusion de phosphore limitée à 0,2 - 0,3 µm de profondeur. L'épaisseur des plaquettes de silicium est de 200 à 300 µm. La face avant (éclairée) reçoit une couche mince antireflet qui était en TiO₂, mais qui est remplacée aujourd'hui par du nitrure de silicium hydrogéné (SiN-H). Ce nitrure forme une excellente couche antireflet qui réduit de 34 % à environ 8 % le coefficient de réflexion dans le centre du spectre visible, et qui sert aussi de réservoir d'hydrogène. Cet hydrogène peut contribuer à passiver la surface de l'émetteur et les défauts volumiques de la plaquette (ce qui est très bénéfique pour mc-Si, comme on le verra plus loin). La sensibilité spectrale de ces cellules (photocourant créé par unité d'éclairement pour chaque longueur d'onde) est élevée pour les longueurs d'onde comprises entre 350 et 1100 nm, et présente un maximum autour de 850 nm (voir fig. 4). Pour les grandes longueurs d'onde, ce sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et le faible coefficient d'absorption optique qui limitent la sensibilité. Aux courtes longueurs d'onde ($< 0.5 \,\mu m$), pour lesquelles le coefficient d'absorption optique est élevé (> 104 cm⁻¹,

voir fig. 2, p. 7), ce sont les recombinaisons en surface qui l'atténuent. Aux longueurs d'onde intermédiaires, la décroissance de la sensibilité spectrale, quand l'énergie des photons croît, est due à la génération d'une seule paire électrontrou par photon absorbé, donc à la perte de l'excès d'énergie $hv - E_{g}$. La figure 4 représente cette variation spectrale pour une cellule monocristalline et aussi celle du rendement quantique interne RQI(\u03c6), qui représente le nombre d'électrons créés et collectés pour chaque photon absorbé. La variation spectrale de RQI, qui est au plus égal à 1, est beaucoup plus « carrée » que ne l'est la sensibilité spectrale, puisque la perte d'énergie $hv - E_{\sigma}$ n'est pas prise en compte. Cette variation témoigne mieux de l'influence des recombinaisons superficielles et volumiques.

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

Les cellules les plus performantes sont faites avec du silicium monocristallin, mais la plus grande quantité le sont avec mc-Si obtenu, le plus souvent, par moulage dans un creuset en nitrure de silicium ou en silice. Une charge de silicium constituée de rebuts de la production de cristaux destinés à l'industrie des composants de l'électronique est fondue, puis recristallisée progressivement en refroidissant le bas du creuset. La croissance cristalline qui s'ensuit est directionnelle, les grains vont du bas jusqu'au haut du lingot, sur des distances de 10 à 20 cm, en se déformant assez peu. Cette solidification progressive, qui maintient en contact une phase solide et une phase liquide, développe une ségrégation des impuretés contenues dans la charge, qui sont drainées vers le haut du lingot moulé (voir encadré p. 16). Des lingots parallélépipédiques de 300 à 450 kg sont actuellement préparés de façon courante et sont ensuite débités



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

Figure 5 : Photographie d'une plaque de 10 x 12,5 cm² de silicium multicristallin, dont les défauts cristallographiques étendus ont été révélés par attaque chimique sélective. Les joints de grains (JG), les macles (M) et les zones à forte densité de dislocations (D) sont bien visibles.

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

Tableau 1 : Meilleures performances des cellules solaires au silicium cristallin à une seule jonction.

V_{co} : phototension de circuit ouvert. J_{cc} : densité de courant de court-circuit. FF : facteur de forme.

η : rendement de conversion.

en « briques », qui elles-mêmes sont découpées par sciage à fil en plaquettes de 200 à 300 μ m d'épaisseur et de 15 x 15 cm².

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



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

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

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



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

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

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

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

Matériaux	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Si multicristallin	654	38,1	79,5	19,2
Si monocristallin	696	42	83,6	24,4

La production de lingots de mc-Si est en pleine expansion, mais des techniques de production de rubans plats de silicium se développent, ce qui évite le sciage et les pertes de matière qui en découlent (au moins 30 %). Des rubans de plusieurs mètres de longueur sont extraits d'une masse de Si fondu sous forme d'une lame liquide passant le plus souvent à travers un moule, en utilisant les phénomènes de tension superficielle et de capillarité. Des plaquettes aux dimensions désirées sont alors découpées au laser. Cette technologie est attrayante, mais se développe lentement, de nombreux problèmes restant à résoudre⁽³⁾.

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

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

L'augmentation des rendements de conversion

Il est évident que les cellules solaires terrestres doivent être obligatoirement bon marché pour que le coût de l'énergie délivrée soit inférieur à $1 \in /Wc$ (watt-crête, c'est-à-dire obtenu à midi), afin de pouvoir concurrencer les autres sources d'énergie. Un rendement de conversion élevé peut contribuer à abaisser ce coût en réduisant les frais annexes (supports, surface occupée, métallisations). Mais un progrès décisif sera fait aussi en utilisant, pour produire les lingots de mc-Si, des charges de silicium préparées directement à partir du silicium métallurgique, et purifiées par des techniques beaucoup plus simples que celles utilisées pour le silicium de qualité électronique (voir l'article de C. Trassy, pp. 14-16).

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

Conclusion

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

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

Bibliographie

 Crystals – Silicon, éd. par
 Grabmaier, Springer-Verlag, Berlin (1981).

 [2] Les Piles Solaires, le Composant et ses Applications, M. Orgeret, Masson Éditeur, Paris (1985).

[3] High Efficiency Silicon Solar Cells, M. A. Green, Trans. Tech. Publications, Suisse (1987).

[4] "Crystalline Silicon for Solar cells", éd. par M. Kittler, S. Martinuzzi, W. Koch et T. Bruton, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **72**, 1–2, 1–597 (2002).

[5] Third Generation Photovoltaic Solar Cells for Advanced Solar Energy Conversion, M. A. Green, Springer-Verlag, Berlin (2003).

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

LE PROJET SOLARFORCE de production de rubans de silicium



La métallurgie du silicium solaire

Christian Trassy (christian.trassy@grenoble.cnrs.fr) Science et ingénierie des matériaux et procédés, UMR CNRS 5266, Grenoble

L'industrie photovoltaïque connaît depuis une dizaine d'années une croissance extrêmement forte, fondée essentiellement sur le silicium cristallin. Cette croissance est aujourd'hui limitée par la disponibilité de silicium de qualité solaire. Cette pénurie rend indispensable l'émergence d'une filière d'approvisionnement spécifique, indépendante de la filière électronique. Deux types de solutions sont aujourd'hui en compétition : une filière par voie gazeuse, dérivée de la filière électronique, et un ensemble de procédés de purification directe à partir du silicium métallurgique.

- 1 Voir définition du watt-crête page 4, note 2.
- Les prix d'achat constituent aujourd'hui des informations stratégiques, compte tenu de la très grande tension sur le marché.
- 3 La dimension typique d'une plaquette est :
 150 x 150 x 0.25 mm

La production de cellules photovoltaïques a dépassé en 2005 1,5 GW-crête¹. Plus de 93 % de cette production est fournie par des modules au silicium cristallin. Dans les conditions actuelles de production, il faut en moyenne 12 tonnes de silicium pour produire une capacité de 1 MW-crête. C'est plus de 15000 tonnes de silicium de qualité photovoltaïque qui ont été nécessaires en 2005 pour cette production, dépassant la consommation de silicium de l'industrie microélectronique, avec pour résultat une flambée des prix. C'est entre 30000 et 50000 t qui seront nécessaires en 2010. En effet, les rejets de l'industrie microélectronique qui ont pendant longtemps alimenté l'industrie photovoltaïque ne suffisent plus, et depuis plusieurs années les « photovoltaïciens » s'approvisionnent directement aux mêmes sources que l'industrie électronique. Le résultat est que le prix du silicium de qualité solaire, qui était de 30 francs par kilogramme dans les années 1997-1998, est passé aujourd'hui à plus de 60 €/kg, voire jusqu'à plus de 150 €/kg sur le marché « spot »². Cette situation menace directement la filière photovoltaïque à un moment où la croissance de la demande est particulièrement forte.

La production et la purification du silicium

Du point de vue du « photovoltaïcien », la métallurgie du silicium concerne l'ensemble des étapes qui vont conduire des matières premières jusqu'aux plaquettes³ brutes, les *wafers*, à partir desquelles vont être élaborées les cellules. Ces cellules sont ensuite assemblées en modules, unités de production électrique généralement composées de 35 ou 36 cellules dans le cas des modules au silicium cristallin, de façon à fournir une source de tension utilisable dans les systèmes. Cette métallurgie englobe plusieurs étapes : la production de silicium par la réduction de la silice, sa purification et l'élaboration des lingots dans lesquels seront ensuite découpées les plaquettes.

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus répandu à la surface du globe : il représente près de 28 % de la croûte terrestre. Cependant il n'existe pas à l'état natif, mais sous forme d'oxydes – la silice – ou de silicates, qui sont des composés extrêmement stables. Le silicium dit « métallurgique » est obtenu par réduction de la silice par le carbone à haute température, dans des fours à arc. La réaction globale s'écrit : SiO₂ + 2C \rightarrow Si + 2CO

En fait la réaction est plus complexe et on peut schématiquement décomposer le four électrique en deux zones : une zone inférieure chaude, où la température dépasse 1900 °C, et une zone supérieure plus froide. Dans la zone chaude, on a les réactions :

 $\begin{array}{l} 2 \operatorname{SiO}_2(l) + \operatorname{SiC}(s) \rightarrow 3 \operatorname{SiO}(g) + \operatorname{CO}(g) \\ \operatorname{SiO}(g) + \operatorname{SiC}(s) \rightarrow 2 \operatorname{Si}(l) + \operatorname{CO}(g) \\ \text{et dans la zone froide :} \\ \operatorname{SiO}(g) + 2 \operatorname{C}(s) \rightarrow \operatorname{SiC}(s) + \operatorname{CO}(g) \\ 2 \operatorname{SiO}(g) \rightarrow \operatorname{Si}(l) + \operatorname{SiO}_2(s) \end{array}$

On obtient ainsi un silicium de qualité métallurgique dont les principales impuretés sont dues soit au procédé lui-même, SiC et SiO₂, soit aux impuretés contenues dans les matières premières ; c'est le cas des impuretés métalliques et des dopants comme le bore et le phosphore. Le taux d'impureté dans ce silicium métallurgique est généralement compris entre 0,5 et 2 %. Si, a priori, n'importe quelle silice et n'importe quel réducteur carboné peuvent être utilisés, le fonctionnement fiable et énergétiquement efficace d'un four à silicium impose un choix précis des matières premières et de leur granulométrie ; il est par exemple exclu d'utiliser du sable, fut-il de grande pureté, car on a alors un colmatage du four et une très mauvaise circulation de gaz dans la charge. Les principaux débouchés de ce silicium sont la chimie pour l'industrie des silicones et la métallurgie où il est utilisé comme élément d'alliage. La production annuelle est de l'ordre d'un million de tonnes.

Le silicium de qualité électronique exige une beaucoup plus grande pureté, de l'ordre de 10-9. Il est préparé par voie gazeuse : du silicium de qualité métallurgique est attaqué à haute température par HCl pour donner du trichlorosilane, SiHCl₃, qui est gazeux. Ce trichlorosilane est purifié par distillation, puis converti en silane, SiH₄, lequel par dissociation thermique donne un silicium de grande pureté (voir fig. 1). Les sous-produits sont recyclés. La pureté de ce silicium n'est cependant pas suffisante pour les applications électroniques; une purification complémentaire est apportée par la ségrégation qui intervient lors de la fabrication des lingots dans lesquels sont découpées les plaquettes (wafers) sur lesquelles sont réalisés les composants électroniques.



Les applications photovoltaïques sont beaucoup moins exigeantes quant à la pureté du silicium : en général de l'ordre de la ppm (partie par million), soit 10⁻⁶. Pendant longtemps, l'industrie photovoltaïque s'est donc contentée des rejets et des surplus de l'industrie électronique. Cette situation n'est plus tenable au regard de la très forte croissance de la demande : plus de 30 % par an depuis plusieurs années. Le défi auquel doit donc répondre l'industrie photovoltaïque est le développement d'une filière d'approvisionnement qui lui soit propre. Deux types de voies s'ouvrent alors : une voie gazeuse de type électronique simplifiée, et une voie directe à partir du silicium métallurgique. Les recherches dans ce domaine sont très actives, mais aucune de ces voies n'en est encore au stade industriel.

Une voie gazeuse dégradée, principalement par simplification des étapes de distillation, conduira à un silicium relativement coûteux. Elle n'est concevable que dans le cadre d'une filière visant de hauts rendements photovoltaïques, de l'ordre de 20 %. Les voies métallurgiques combinent généralement des étapes de ségrégation pour la réduction des impuretés métalliques (voir encadré p. 16) avec d'autres étapes, telles que lavage acide, traitement plasma, canon à électrons ou traitement par laitiers.

Un exemple de combinaison de différentes étapes est donné par le procédé japonais développé initialement par une équipe de Kawasaki Steel [1], dans le cadre du vaste programme photovoltaïque japonais du NEDO (agence japonaise de l'environnement). Ce procédé comporte un traitement par canon à électrons pour l'élimination du phosphore, un traitement par plasma réactif d'argon et de vapeur d'eau pour l'élimination du bore, entrecoupés de deux étapes de solidification directionnelle pour la réduction des impuretés métalliques. Ce procédé a permis d'obtenir un silicium de qualité photovoltaïque, mais n'est pas encore viable économiquement. Il est possible d'améliorer l'efficacité de la purification en utilisant un brassage électromagnétique du silicium [2] et en intégrant les différentes étapes, y compris la production des lingots [3].

L'élaboration des lingots

La production des lingots est une étape importante, car la qualité cristalline du silicium en dépend. Elle constitue en outre une étape significative de purification complémentaire par ségrégation. On distingue les procédés de solidification selon qu'ils conduisent à des lingots monocristallins ou multicristallins.

Parmi les procédés monocristallins, le procédé de la zone flottante (voir encadré p. 16) est celui qui conduit à la plus haute pureté, dans la mesure où le silicium liquide n'est en contact avec aucune paroi ; mais c'est aussi le plus onéreux. Le procédé Czochralsky tire un lingot à partir d'un germe monocristallin plongé dans un bain de silicium liquide ; le creuset en silice est la source d'une pollution en oxygène et le bain liquide s'enrichit progressivement en impuretés, du fait justement de la ségrégation.

Les différents procédés de production de lingots multicristallins (voir fig. 2) reposent tous sur le même principe. Le silicium est fondu dans un creuset en silice, de forme parallélépipédique. À la fin de l'étape de fusion, une perte thermique est créée au fond du creuset et le silicium solidifie progressivement du bas vers le haut. La capacité des creusets peut dépasser 300 kg. Figure 1 : Comparaison des filières d'approvisionnement. À gauche la voie classique, dérivée de la filière électronique (EG-Si), à droite une voie directe à partir de silicium métallurgique amélioré (UMG-Si).

MG-Si : silicium de qualité métallurgique

SoG-Si : silicium de qualité solaire photovoltaïque

PV-wafers : plaquettes photovoltaïques

E-wafers : plaquettes électroniques

	Avant ségrégation	$A_{pr} e_{s} e_{gr \epsilon gation}$
В	1,6	0,9
Р	4,8	2
Al	13	0,4
Ca	9	<0,005
Cr	2	<0,005
Cu	9	<0,01
Fe	30	<0,05
Ni	<2	<0,01
Ti	1,5	<0,005
V	<2	<0,001

Tableau 1. Exemple de concentrations d'impuretés avant et après solidification directionnelle (en ppm poids). Figure 2 : Lingot de silicium, de dimensions latérales 10 x 10 cm², obtenu par coulée continue électromagnétique.

Le principe de cette technique consiste à fondre le silicium par induction dans un creuset froid métallique sans fond. Le bain fondu est alimenté en continu par des poudres de silicium, tandis que le « pied de lingot » est progressivement descendu. En parvenant hors de la zone d'induction, le silicium se solidifie en un lingot dont la forme est déterminée par la forme du creuset. Ce dernier, qui entre pour une bonne part dans le coût de production du lingot, ne s'use pas et peut être utilisé quasi indéfiniment.

Références

[1] N.Yuge *et al.*, "Purification of metallurgical silicon up to solar grade", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34** (1994) 243-250.

[2] C. Alemany, C. Trassy, B. Pateyron, K.-I. Li, Y. Delannoy, "Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 72 (2002) 41-48.

 [3] R. Einhaus et al., PHOTOSIL
 Simplified Production of Solar Silicon from Metallurgical Silicon,
 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden,
 (4–8 sept. 2006).



Les grains obtenus peuvent atteindre une longueur de plus de 10 cm et une section de l'ordre du cm². Les rendements obtenus sur silicium multicristallin sont moins élevés que ceux obtenus avec du monocristallin (15 à 16 % contre 17 à 19 %, en procédé industriel). Cela tient, entre autres, aux joints de grains où se concentrent les impuretés et qui ont une activité recombinante. Cependant, dans le cas de l'utilisation de silicium de moindre qualité, comme par exemple le silicium métallurgique amélioré, cela pourrait se traduire par un avantage : les joints de grains permettraient de drainer plus efficacement les impuretés métalliques (voir tableau 1). Du point de vue de l'application, il ne faut pas perdre de vue que le critère le plus pertinent n'est pas le rendement de conversion, mais bien le coût du kilowattheure ; dans ce coût, le matériau entre aujourd'hui pour une part significative : très grossièrement, dans le coût final d'un module, le wafer entre pour 40 %, la fabrication de la cellule pour 20 % et l'assemblage en module pour 40 %.

Il se dessine donc deux grandes tendances dans le domaine des cellules à base de silicium massif : une filière hauts rendements qui exige un silicium de grande pureté, et une filière basée sur du silicium de qualité moindre, mais de faible coût. Compte tenu des besoins actuels, ces deux filières, qui toucheront des secteurs différents, ne semblent pas exclusives l'une de l'autre.

Les verrous scientifiques

L'effet photovoltaïque est aujourd'hui bien compris ; cependant l'application de cet effet à la production d'énergie électrique dépend beaucoup des imperfections du matériau. Les interactions entre défauts et propriétés électriques ont fait et font encore l'objet de beaucoup d'études. Jusqu'à présent, ces études ont principalement porté sur le matériau d'origine électronique. Les effets des impuretés, qui ont fait l'objet de bien des travaux, portent essentiellement sur les interactions binaires, voire ternaires, mais pas au-delà. Très peu d'études concernent le silicium « sale ». Or, dans le cas d'un silicium d'origine métallurgique, c'est près de la moitié de la classification périodique qu'on retrouve à l'état de traces dans le matériau. On retrouve alors une forte influence du procédé de purification sur le type et la forme chimique des impuretés résiduelles ainsi que sur les propriétés du matériau. Les premières cellules réalisées avec du silicium d'origine métallurgique ont montré des rendements de conversion beaucoup plus élevés que ceux que l'on pouvait attendre, si l'on se réfère aux critères de pureté admis jusqu'à aujourd'hui ! Il y a là un champ de recherche quasiment vierge, qu'il sera indispensable de défricher pour pouvoir accéder à des procédés efficaces et à un matériau disponible en abondance.

La purification par solidification directionnelle

Lorsqu'on solidifie un élément contenant un faible taux d'impuretés, la concentration en impuretés dans la phase solide est généralement beaucoup plus faible que dans la phase liquide. Le coefficient de ségrégation (ou de partage) est défini comme le rapport, à l'équilibre, des concentrations en impuretés entre la phase solide et la phase liquide. Dans le cas du silicium, les coefficients de ségrégation varient de 2 x 10⁻⁸ pour le tungstène à 0,8 pour le bore ; cela signifie que si le tungstène ségrège très bien, le bore ne ségrège pratiquement pas (c'est pour cela que B est un bon dopant).

Si la solidification est suffisamment lente et contrôlée, c'est-à-dire si on solidifie de façon à ce que phase solide et phase liquide ne se mélangent pas (schéma a), les impuretés sont progressivement rejetées dans le liquide. La dernière fraction solidifiée sera très enrichie en impuretés. Il suffira alors d'éliminer par découpe cette dernière fraction pour obtenir un lingot de silicium très pur. Cette technique convient bien à l'élimination des impuretés à faible coefficient de ségrégation – de façon générale : les impuretés métalliques.

Le procédé de la zone flottante (ou de fusion de zone) est une opération plus complexe, qui consiste à déplacer à vitesse lente et uniforme une zone liquide de faible épaisseur le long d'un barreau solide (schéma b). On transporte ainsi une certaine quantité d'impuretés vers la tête du barreau. Lorsqu'on multiplie le nombre de passages de la zone liquide, on obtient dans les cas favorables un matériau extrêmement pur.



Cellules solaires en couches minces à base de CulnSe,

Daniel Lincot (daniel-lincot@enscp.fr) et Jean-François Guillemoles Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP, UMR 7174 CNRS-EDF-ENSCP), 11 Quai Watier, 78401 Chatou cedex

La filière photovoltaïque à base de couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium (CulnSe, noté CIS) et de ses alliages avec du gallium ou/et du soufre (Cu(In,Ga)(S,Se),) prend aujourd'hui son envol industriel. Celui-ci est porté par des performances très élevées en matière de rendement de conversion, atteignant 19,5 % pour les cellules et 11 à 13 % pour les premiers modules. Elles sont la conséquence de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, dont la compréhension constitue un challenge scientifique de premier ordre.

Figure 1 : Dépendance du rendement de conversion avec la largeur de bande interdite dans la famille Cu(In,Ga)Se₂ [4].

On assiste ces dernières années à l'apparition sur le marché de modules photovoltaïques basés sur d'autres matériaux que le silicium : le diséléniure de cuivre et d'indium, CuInSe2, noté CIS, et ses combinaisons avec du gallium (CIGS) ou du soufre, ainsi que le tellurure de cadmium, CdTe [1]. Les rendements de conversion actuels records de ces cellules sont de 19,5 % pour le CIGS et de 16,5 % pour le CdTe. Les modules, dont la commercialisation vient de commencer, atteignent des rendements de 11 à 13 % pour le CIGS et d'environ 9 % pour le CdTe. L'attente envers ces nouvelles filières est de permettre d'importantes réductions des coûts de l'électricité photovoltaïque, en associant des technologies en couches minces (économie de matière car absence de découpe de lingots, épaisseurs de quelques microns, températures d'élaboration inférieures à 600 °C) et des performances élevées. L'objectif est un temps de retour en énergie de moins d'un an, significativement inférieur à celui du silicium (3 ans actuellement), et un coût de module inférieur à 1 € par watt-crête (les modules au CdTe commencent d'ailleurs à percer sur ce plan avec des prix de vente annoncés de l'ordre de 2 €/Wc).

Comment un matériau quaternaire aussi complexe que le CIGS, pouvant comporter de très importantes concentrations de défauts, peut-il avoir des performances aussi voisines de celles du silicium polycristallin ultra-pur dans des applications, comme le PV, très sensibles à la durée de vie des porteurs photogénérés ? C'est là un des éléments centraux du « mystère CIGS ». L'incrédulité des débuts a disparu et a ouvert un nouveau champ d'études basé sur ces propriétés surprenantes [2].

Les propriétés physiques du CIS

La structure cristalline du CIS est dérivée de la structure cubique du diamant (encadré 1, p. 19). Le CIS possède une bande interdite de 1,04 eV, proche de celle du silicium. Mais elle est associée à un mécanisme d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux inoccupés de la bande de conduction, sans faire intervenir le couplage avec les phonons du réseau (mécanisme indirect), comme c'est nécessaire pour le silicium cristallin. Il en résulte un processus d'absorption très efficace, conduisant à des coefficients d'absorption très élevés (de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹) dans le domaine du visible, compatibles avec l'utilisation d'une épaisseur de 1 à 2 microns, environ 100 fois plus faible que dans le cas du silicium cristallin. Le CIS est donc un semiconducteur dont les caractéristiques optiques intrinsèques sont mieux adaptées que celles du silicium cristallin à la conversion photovoltaïque, en particulier sous forme de couches minces.

Les cellules photovoltaïques à base de CIS utilisent actuellement des couches de type p, avec des concentrations de trous majoritaires comprises entre 10¹⁶ et 10¹⁷ cm⁻³ et des longueurs de diffusion des électrons minoritaires de l'ordre du micron. Le contrôle de ces concentrations de porteurs, qui dépendent des écarts à la composition stœchiométrique (voir encadré 1), comporte encore une part d'empirisme.

Les composés de la famille du CIS

On peut faire varier les propriétés du CIS par substitution isovalente de tout ou partie des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence (Ga ou Al pour In, S pour Se). Ceci conduit à une famille très riche de composés, notée I-III-VI₂, de largeur de bande interdite et de paramètres de maille ajustables. Les meilleurs résultats ont été obtenus en substituant une partie des atomes d'indium par des atomes de gallium, conduisant à des matériaux de formule CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, notés CIGS, dont la largeur de bande interdite E_g varie entre 1,04 et 1,68 eV : un rendement optimum de



19,5 % est observé pour x = 0,3, avec $E_g = 1,15$ eV (fig. 1) [4]. Une autre voie consiste à jouer sur la substitution Se/S (entre 1,04 eV et 1,57 eV).

Caractéristiques de base des dispositifs

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules au CIGS sont du type « hétérojonction », c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de matériaux différents. La figure 2 montre une coupe transverse vue en microscopie électronique à balayage d'un dispositif réel. Celui-ci comporte cinq couches minces (voir la figure de l'encadré 2, p. 20). La première, en molybdène (0,5 µm), joue le rôle de contact métallique arrière. La seconde est la couche de CIGS, épaisse d'environ 2 microns. La troisième, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de 50 nm) déposée à la surface du CIGS, et constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou, de plus en plus souvent, d'oxysulfure de zinc Zn(O,S). Elle se situe à l'interface avec les couches suivantes à base de ZnO (50 nm de ZnO intrinsèque, puis 0,5 à 1 µm de ZnO dopé Al). La couche de ZnO:Al est dégénérée de type n (10²⁰ cm⁻³), ce qui permet d'atteindre une conductivité élevée (voisine de 10⁴ S.cm⁻¹). Elle sert donc, avec le CdS, de partenaire avec le CIS (de type p) pour établir la jonction p-n. Elle sert également d'électrode avant pour le dispositif final. La couche tampon joue un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif, en assurant la transition électrique et structurale entre le CIGS et le ZnO. Sa présence permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

La figure 3 montre le diagramme de bandes associé aux cellules CIGS. Au voisinage de l'interface CIGS/CdS, les bandes d'énergie sont courbées par la variation du potentiel électrostatique à travers la jonction p-n. L'interface entre CIGS et couche tampon présente une discontinuité d'énergie positive (appelée spike) au niveau de la bande de conduction du CIGS. Cette discontinuité doit posséder une hauteur optimale pour les performances des dispositifs : trop haute, elle s'oppose au passage des électrons photogénérés, réduisant le photocourant ; trop basse, voire négative, elle augmente le courant d'obscurité et les pertes par recombinaison. La couche de ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur

le plan électrique, en évitant le contact direct avec le ZnO:Al électriquement dégénéré. Du fait de largeurs de bande interdite élevées, les couches de ZnO et tampon laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS.

Les caractéristiques des cellules vont donc, au final, dépendre étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces. L'augmentation, par exemple, de la largeur de bande interdite du CIGS va s'accompagner d'une augmentation de la tension de circuit ouvert au détriment du photocourant.

Le passage de la cellule élémentaire, de quelques cm² de surface ou moins, à la réalisation de modules s'approchant du m², s'effectue grâce à des opérations de gravure sélective, conduisant à un mode de connexion très performant appelé connexion monolithique (voir encadré 2, p. 20).

L'état des recherches

Les recherches de base sur les matériaux et les dispositifs

Une première catégorie de recherches vise à l'amélioration des connaissances fondamentales sur le fonctionnement de ces dispositifs. L'étude très détaillée des caractéristiques courant-tension (I-V) montre, par exemple, la sensibilité des paramètres de diode à l'obscurité avec la bande interdite du CIGS et explique l'optimum obtenu à 1,15 eV (voir fig. 1) [4]. La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales). On établit ainsi les distributions de défauts dans la bande interdite ou à l'interface pour chaque dispositif particulier [5]. L'analyse de l'interface entre le CIS et la couche tampon/ZnO est complétée par spectroscopie de photoémission directe et inverse et des mesures de composition par XPS ou SIMS. Aux études des dispositifs se rattache également tout un pan de recherche sur le plan théorique, à l'aide notamment de calcul ab initio des propriétés du CIGS [6]. L'objectif est de comprendre les mécanismes de dopage, la nature des limitations observées pour les absorbeurs à plus grande bande interdite, et de prévoir des stratégies d'amélioration (voir ci-dessous).

Un autre domaine de recherche très actif concerne les propriétés des joints de grains. En effet, contrairement à la majorité des matériaux photovoltaïques polycristallins (Si, III-V), les cellules de CIGS ne sont pas pénalisées par la présence de joints de grains, ce qui représente un avantage remarquable. L'explication serait une inversion de type, de type p à type n, entre le cœur des grains et les joints de grains. Celle-ci pourrait non seulement expliquer leur passivation, mais également leur donnerait un rôle actif de collecte des porteurs minoritaires.



Figure 2 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CulnSe₂ électrodéposé, élaborée à l'IRDEP [6].

Les recherches sur l'optimisation des performances des dispositifs

Une part importante des recherches vise à améliorer le rendement record actuel de 19,5 % et à franchir maintenant la « barre » des 20 %. Les perspectives d'amélioration sont nombreuses, concernant la couche fenêtre, la couche tampon et l'absorbeur CIS lui-même. Par exemple, l'amélioration de la transparence de la couche tampon dans l'ultraviolet permettrait de gagner 1,5 mA/cm² sur le photocourant et, à condition de maintenir les autres grandeurs constantes (tension de circuit ouvert, facteur de forme), permettrait de franchir à elle seule la barre des 20 %. On assiste donc progressivement au remplacement des couches de CdS par des couches à base d'oxysulfure de zinc, dont la bande interdite est beaucoup plus grande (jusqu'à 3,6 eV au lieu de 2,4 eV), et qui permet aussi de se passer de l'utilisation du cadmium toxique dans la filière CIS. De la même façon, des couches de (Zn,Mg)O à plus grande bande interdite sont étudiées à la place de ZnO. Les chercheurs se sont également rendu compte que l'orientation cristallographique de la surface de CIS jouait un rôle.

Une rupture majeure pourrait venir de la constatation que la largeur de bande interdite des cellules actuelles de CIGS, d'environ 1,15 eV (voir fig. 1), n'est pas optimale pour la conversion photovoltaïque, la valeur théorique optimale se situant autour de 1,5 eV, avec des rendements approchant les 30 % (voir l'article de S. Martinuzzi). Ainsi, l'augmentation de la

bande interdite des absorbeurs CIGS vers 1,5 eV, par ajout de Ga, d'Al ou de S, pourrait être la clé d'un nouveau saut de rendement.

Les recherches sur les méthodes de synthèse

L'élaboration des couches minces de CIGS est l'autre versant où s'exprime le caractère exceptionnel du CIGS. Classiquement, l'élaboration de couches minces de semi-conducteurs est pensée en considérant les matériaux comme « durs » : leur composition suivrait les consignes imposées au niveau des flux d'évaporation des Figure 3 : Diagramme de bandes d'une cellule CIGS/CdS/ZnO. E_c : bas de la bande de conduction ; E_v : haut de la bande de valence ; E_g : largeur de bande interdite. La jonction électrique est formée par le contact entre le CIGS de type p et les couches CdS/ZnO de type n.

Contrairement aux cellules au silicium, il s'agit d'un dispositif de type hétérojonction. Le photocourant est généré dans le CIGS, puis traverse les couches de CdS/Zn0, contrairement au silicium où la couche n contribue au photocourant. L'avantage de l'hétérojonction est de limiter les pertes optiques dans la zone n d'une homojonction classique.



Propriétés structurales et électroniques des matériaux à base de CIS

Les composés ternaires I-III-VI₂, de formule ABC₂ (p.e. CuInSe₂), ont une structure cristalline dérivée du réseau cubique du silicium. Comme pour les composés III-V et II-VI, cette structure est constituée d'un sous-réseau anionique (ions C²⁻, p.e. Se²⁻) et d'un sous-réseau cationique (ions A⁺ et B³⁺, p.e. Cu⁺ et In³⁺). La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, correspond à un agencement ordonné des cations A⁺ et B³⁺ dans leur sous-réseau (voir figure).

Le CIS peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stœchiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p, un déficit en sélénium conduira au type n. Ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers.

Les semi-conducteurs non-stœchiométriques connus ont généralement un caractère semimétallique, peu propice à un effet photovoltaïque. Le fait que le CIS soit un matériau extrêmement performant témoigne, selon les découvertes récentes [4], de la formation de défauts complexes électriquement inactifs, comme ($2V_{Cu} + In_{Cu}$), possédant de faibles énergies de formation, qui accommodent les écarts à la stœchiométrie sans pénaliser les performances^{*}. Le cuivre est de ce fait labile dans ces matériaux, ce qui explique les mécanismes d'autoréparation [4] observés après bombardement électronique, qui en font l'un des semi-conducteurs les plus résistants aux radiations connus actuellement.

 * (2V_{cu} + In_{cu}) est un défaut complexe associant deux lacunes de cuivre et un atome d'indium substitué sur un site cuivre.

Structure cristalline du CuInSe₂

encadré 1



Références

[1] A. Romeo et al., "Development of thin-film Cu(In,Ga)Se2 and CdTe solar cells", Progress in Photovoltaics, 12 (2004) 93. [2] J.F. Guillemoles, "The puzzle of Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) solar cells stability", Thin Solid Films, 403 (2002) 405. [3] J.F. Guillemoles et al., "Stability issues of Cu(In,Ga)Se2 solar cell", J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 4849-4862. [4] M.A. Contreras et al., "Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells", Progress in Photovoltaics, 13 (2005) 209-216. [5] Z. Djebbour et al., "Admittance spectroscopy of cadmium free CIGS solar cells heterointerface", Thin Solid Films, 511-512 (2006) 320. [6] J.M. Raulo et al., Phys. Rev. B, 7103 (2005) 317. [7] S. Taunier et al., "Cu(In,Ga)(S,Se)2 solar cells and modules by electrodeposition", Thin Solid Films, 480 (2005) 526. J. Kessler et al., 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone (2005).

éléments, les phénomènes de réorganisation interne dans la couche étant négligeables. Mais, pour le CIS, les chercheurs se sont rapidement aperçus que le matériau se réorganisait en permanence lors de variations des paramètres de dépôt, en particulier en fonction des flux relatifs Cu/In, de par l'existence de processus aisés de diffusion en phase solide aux températures utilisées (500-550 °C) (voir encadré 1, p. 19). Ainsi, une phase initialement riche en cuivre peut être complètement transformée en une phase riche en indium au final, simplement en augmentant le flux d'indium dans la dernière étape d'évaporation. Le CIS apparaît en fait comme un matériau « flexible », ouvrant la voie à une conception nouvelle de ses modes d'élaboration. Le protocole optimal met en œuvre trois étapes d'évaporation, une première étape riche en élément III (In et Ga), puis une deuxième étape riche en cuivre, formant de gros grains, enfin une troisième étape riche en élément III à nouveau. Ce procédé, appelé "three stage process" conduit aux rendements les plus élevés. Il est utilisé avec des variantes pour la fabrication des modules (Würth Solar).

Cette flexibilité est mise en œuvre dans le développement des procédés multiétapes, où l'on part de couches superposées (Cu/In/Se) déposées séparément, que l'on recuit thermiquement rapidement. Il est aussi possible de partir de couches présentant des mélanges de phases à l'échelle nanométrique. Ces couches peuvent être préparées par des méthodes très simples et peu coûteuses comme la sérigraphie ou l'électrolyse. La synthèse par électrolyse fait l'objet du procédé CISEL (pour CIS par électrolyse), soutenu par l'ADEME et l'ANR, et mené à l'IRDEP, avec des rendements records de près de 11 % en cellule et de 8 % sur de plus grandes surfaces [7]. Notons que le matériau est alors l'alliage avec le soufre, CuIn(S,Se)₂.

Conclusions et perspectives

La filière CIS est basée sur les caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles, passionnantes sur le plan fondamental, de ce matériau et des composés dérivés avec le gallium et le soufre. Avec la mise en place en 2007 de plusieurs unités de production industrielles ultramodernes, avoisinant les 100 MWc de capacité de production annuelle, la filière prend pied dans le paysage du photovoltaïque, avec une dynamique prometteuse. Les perspectives de développement se situent à deux niveaux. D'une part, l'augmentation du rendement, dont le potentiel peut être situé entre 20 et 25 %, nécessitera des efforts importants de caractérisation, de compréhension, d'optimisation et d'innovation. D'autre part, la production de masse de modules verra sans doute l'émergence de filières à bas coût au côté des filières de haut rendement, et l'utilisation de substrats souples et légers, de type plastique ou métal.

Ce sont autant de défis à relever pour les chercheurs sur des bases fortement pluridisciplinaires.

L'interconnexion monolithique des couches minces photovoltaïques

Les techniques employées pour la fabrication de cellules solaires en couches minces permettent de déposer sur des surfaces allant jusqu'à plusieurs m². Or, une cellule de 1 m² monojonction délivrerait un courant d'une centaine d'ampères sous une tension inférieure au volt. Pour éviter des pertes résistives considérables, ainsi que pour fournir directement une tension adaptée à l'utilisation (15V, 24V), on réalise au cours du processus de dépôt une mise en série par un procédé dont le principe est dérivé des techniques de la microélectronique. La surface est d'abord divisée en bandes, souvent de l'ordre du cm de largeur, et la mise en série est réalisée par le procédé illustré ci-contre dans le cas de cellules CIGS.

Après dépôt de la couche électrode inférieure (Mo), une gravure (1) effectuée au laser ou une rayure délimite les futures cellules. Puis, après dépôt des couches actives (CIGS), une nouvelle gravure (2), décalée par rapport à la précédente, les isole les unes des autres. Enfin, on dépose l'électrode conductrice supérieure (ZnO dopé), qui subit à son tour une troisième gravure (3). On voit sur la figure que l'électrode supérieure bleue de la première cellule se trouve bien connectée avec l'électrode inférieure grise de la cellule suivante, réalisant ainsi la mise en série des deux cellules. Ce procédé est utilisé par la plupart des modules en silicium amorphe, en CdTe ou en CIGS.



Une cellule photovoltaïque est schématisée par une diode ($\overline{\bigtriangleup}$) et une source de courant (8) en parallèle.

Cellules solaires en couches minces à base de silicium

Jean-Éric Bourée et Pere Roca i Cabarrocas

jean-eric.bouree@polytechnique.edu ; pere.roca@polytechnique.edu

Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex

Parallèlement à la filière dominante du silicium cristallin, et afin de réduire les coûts de manière substantielle. les chercheurs synthétisent, depuis une trentaine d'années, des cellules basées sur le silicium désordonné homogène (amorphe) ou inhomogène (nanocristallin, polymorphe). Dans ces structures, déposées à basse température sur des substrats peu chers (verre, plastique), l'hydrogène joue un rôle fondamental. En combinant les différents alliages Si-Ge ou Si-C, on est capable de réaliser des cellules à multijonctions, répondant de mieux en mieux au spectre solaire et devenant plus stables en fonction du temps.

En 2005 le silicium monocristallin (c-Si) et le silicium polycristallin, sous forme de plaquettes (wafers) ou de rubans, représentaient plus de 93 % de la production mondiale de cellules solaires, estimée à 1,8 gigawatt-crête (GW_c). Le reste concernait les modules en couches minces (d'épaisseur inférieure au micron) à base de silicium amorphe (4,7 %), de CdTe ou de CuInSe2. Étant donné que les couches minces sont déposées sur des substrats bon marché comme le verre, l'acier inoxydable ou des feuilles de polymère, et que le coût des plaquettes de c-Si reste élevé (ce qui amène à un prix des modules supérieur à 2 euros/W_c), il paraît inéluctable que le marché photovoltaïque des couches minces (dont l'augmentation annuelle est estimée à 60 % contre 40 % au marché photovoltaïque global) dépassera les 10 % de la production mondiale d'ici cinq ans environ.

Dans ce contexte, la recherche photovoltaïque basée sur les couches minces de silicium amorphe doit se focaliser sur deux objectifs : i) réaliser des cellules à monojonction ayant un rendement de conversion stabilisé avoisinant 10 % et, ii) à plus long terme, réaliser des cellules plus sophistiquées (à double ou triple jonction) à base d'alliages silicium-germanium ou autre, ayant un rendement stabilisé de l'ordre de 15 %. Après un rapide survol de l'évolution des cellules en couches minces de silicium amorphe à partir de la fin des années 70, nous développerons ces deux aspects, en nous basant sur les résultats issus des laboratoires, et conclurons que le fort potentiel de cette filière justifie pleinement ces objectifs.

Les dépôts par voie plasma à basse température

L'aventure des cellules solaires à base de couches minces de silicium a réellement débuté en 1975 lorsque, contrairement aux prévisions théoriques de Mott, deux chercheurs britanniques, Spear et Le Comber, ont montré qu'il était possible de contrôler le dopage du silicium amorphe produit par la dissociation du silane (SiH_4) par décharge luminescente [1]. De fait, Spear et Le Comber avaient introduit de l'hydrogène dans la matrice silicium (avec une concentration atomique voisine de 10 %), ce qui

n'était pas le cas lorsque les films de silicium amorphe étaient obtenus par pulvérisation cathodique ou dépôt sous vide. Comme indiqué dans l'encadré (p. 24), l'hydrogène introduit dans le matériau a une influence déterminante sur la densité de défauts inhérente au silicium amorphe.

Depuis les années 70, la technique adoptée industriellement et dans les laboratoires pour la synthèse de couches de silicium amorphe hydrogéné est la méthode dite PECVD, de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence (13,56 MHz) [2]. La figure 1 présente un schéma de réacteur PECVD et quelques réactions se produisant à la surface du dépôt [3]. Les gaz sources sont le





Figure 2. Images de microscopie électronique par transmission (TEM) en haute résolution : a) d'une couche de silicium polymorphe, où on distingue les nanocristaux de silicium dans la matrice amorphe ; b) d'une couche de silicium microcristallin épitaxiée sur GaAs et dont la croissance est obtenue à partir de nanocristaux formés dans le plasma. Le pointillé blanc indique l'interface GaAs/Si épitaxié et la ligne pointillé rouge montre que les plans cristallins de la couche de Si épitaxié suivent ceux du substrat GaAs. silane, l'hydrogène et, pour les gaz dopants, le diborane (B₂H₆) et la phosphine (PH₃). Dans le plasma, les collisions inélastiques entre les électrons de haute énergie (accélérés par le champ électrique RF) et le silane génèrent des radicaux, des ions et des espèces excitées. Les espèces réactives produites dans le plasma vont se condenser sur le substrat pour former (atome après atome) une couche mince, en général désordonnée. On peut ainsi déposer des couches sur de grandes surfaces (pouvant atteindre 4 m²), à (relativement) basse température (typiquement entre 100 °C et 300 °C), donc sur des substrats peu chers.

Sur la base du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), de nombreux développements se sont succédés, liés à la flexibilité du procédé de dépôt. L'ajout de germane (GeH₄) ou de méthane au silane dans la phase gazeuse a permis d'obtenir des alliages a-Si_{1-x}Ge_x:H ou a-Si_{1-x}C_x:H et donc de synthétiser des matériaux ayant des largeurs de bande interdite (gaps) différentes, situées entre 1 et 2,2 eV [6]. On a pu ainsi disposer d'une large palette de matériaux pour la réalisation de cellules multispectrales (voir encadré, p. 30). D'autre part, le fait d'utiliser un grand débit d'hydrogène moléculaire par rapport au débit de silane a permis, en cours de croissance, de générer suffisamment de radicaux d'hydrogène atomique, capables de graver plus efficacement le silicium amorphe que le silicium cristallin. Cet effet, combiné à l'apport d'énergie associé (recuit chimique), a conduit à la synthèse à basse température de couches nanocristallines de silicium. Ce silicium nc-Si:H (de taille de grains voisine de 30 nm), est un matériau présentant un désordre inhomogène, caractérisé par des propriétés moyennes variant d'une région à une autre à l'intérieur du solide, et dont la mobilité électronique et la stabilité sont nettement améliorées par rapport à son analogue amorphe.

D'autres techniques de dépôt CVD ont vu le jour, dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt ou de diminuer la densité des défauts. Parmi elles, citons la CVD à plasma micro-ondes, correspondant à un plasma de haute densité, ou la CVD assistée par filament chaud (HWCVD) qui engendre essentiellement des radicaux.

En parallèle, les études basées sur la CVD à plasma RF et concernant l'augmentation de la vitesse de dépôt ont conduit à s'intéresser à la formation des poudres dans les plasmas de silane. Ce phénomène, initialement perçu comme une nuisance, a ouvert la voie à une nouvelle gamme de matériaux. En effet, il a été montré que dans certaines conditions de la décharge, des nanocristaux de silicium étaient produits dans le plasma. Dès lors, nous avons essayé d'incorporer des nanocristaux dans la



couche en cours de croissance. Le matériau ainsi obtenu, que nous avons appelé silicium polymorphe (pm-Si:H), est constitué de quelques nanocristaux de silicium dispersés dans une matrice amorphe (fig. 2a). Le pm-Si:H est un second exemple de matériau présentant un *désordre inhomogène* et peut être considéré comme du a-Si:H relaxé. On observe que ce matériau a une meilleure stabilité que a-Si:H, ce qui conduit à des cellules ayant un rendement proche de 10 %. Le pm-Si:H n'a pas encore livré tous ses secrets.

Les recherches sur la synthèse des nanocristaux dans un plasma à basse température (200°C) se poursuivent, afin notamment d'élaborer des couches minces de silicium polycristallin à petits grains (de taille > 300 nm). Nous avons récemment synthétisé une telle couche sur verre et aussi une couche épitaxiée sur GaAs monocristallin (fig. 2b).

La palette des matériaux synthétisés par plasma ne fait que s'enrichir et devrait faciliter l'éclosion de structures diverses réalisées en couches minces pour la production de cellules photovoltaïques à bas coût.

Réalisation de cellules et modules

Commençons par expliquer pourquoi une cellule en silicium amorphe hydrogéné, de *gap* voisin de 1,8 eV, a nécessairement une structure de type p-i-n ou n-i-p (i désignant une couche intrinsèque), et non pas une structure de type p-n ou n-p comme dans le cas des cellules au silicium cristallin (voir l'article de S. Martinuzzi, p. 9). En effet, si l'on considère une structure p-n amorphe, la densité de centres recombinants dus aux atomes d'impuretés et aux défauts, est tellement élevée que la durée de vie des photoporteurs devient très faible, de sorte qu'ils se recombinent avant de se séparer. Au contraire, en intercalant entre les couches p et n une couche non dopée (intrinsèque) avec une faible densité d'impuretés, la zone de charge d'espace s'étend largement dans la couche i et permet de collecter les porteurs par le champ électrique, de façon plus efficace que par diffusion⁽¹⁾.

La figure 3 montre le schéma d'une telle structure : sur un substrat en verre, recouvert d'une couche d'un oxyde transparent conducteur (SnO₂, ZnO), on dépose successivement une couche dopée p d'une dizaine de nm, une couche intrinsèque i ne dépassant pas 300 nm et une couche dopée n de 15 nm. Le rôle des couches p et n est de créer le champ électrique qui permettra la collecte des porteurs photogénérés dans la couche i. On dépose ensuite par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique une couche métallique (Al, Ag...), qui sert de contact électrique vis-à-vis de la couche n. Les améliorations successives de cette structure de base ont conduit à des cellules ayant un rendement proche de 10 %. On peut en citer quelques exemples : piégeage optique grâce à une couche SnO₂ rugueuse (fig. 3), couche dopée p en alliage a-SiC:H (grand gap) pour réduire l'absorption dans la couche fenêtre qui ne contribue pas à l'effet photovoltaïque, amélioration de la qualité de la couche intrinsèque (dépôt de pm-Si:H ou de nc-Si:H), réflecteur arrière pour maximiser le photocourant.

Un inconvénient majeur associé à l'utilisation du silicium amorphe hydrogéné pour les cellules solaires réside dans la dégradation du rendement de conversion sous l'effet de la lumière, qui induit des liaisons pendantes métastables pouvant piéger les porteurs. Si on ne peut supprimer cette dégradation, du moins peut-on la réduire, soit en modifiant le désordre local (emploi de nc-Si:H ou pm-Si:H ayant un désordre inhomogène), soit en diminuant l'épaisseur de la couche intrinsèque, qui doit rester inférieure à la longueur de diffusion des porteurs (voir p. 10)

La structure p-i-n de la figure 3 est à la base du developpement industriel de la filière couches minces silicium [7]. Une manière d'améliorer efficacement le rendement et la stabilité des cellules en couches minces consiste à réaliser des cellules multijonctions empilées, en s'inspirant des hétérostructures mises au point pour les cellules à haut rendement basées sur les matériaux III-V (voir encadré, p. 30). Logiquement, les premières cellules tandem (à double jonction) ont été basées sur une cellule avant de type a-Si:H (grand *gap*) et une cellule arrière de type a-Si_{1-x}Ge_x:H ou de type nc-Si:H (petit *gap*), en utilisant le verre pour substrat. Un rendement initial de 13 % a été mesuré sur une cellule a-Si:H/nc-Si:H, de surface 161 cm². En 2006, Kaneka Corporation a produit 29 MW_c de modules sur la base de simples jonctions (rendement moyen 8 %) et de doubles jonctions (rendement moyen 10,3 %). Le temps de restitution en énergie pour ces modules est évalué à 1,6 ans et leur coût de production est estimé à 1,3 euros/W_c.

D'autre part, des cellules à triple jonction, de structure a-Si:H/a-Si_{1-x}Ge_x:H/a-Si_{1-y}Ge_y:H, déposées sur une plaque en acier inoxydable flexible de petite surface (1 cm²) ont montré un rendement initial de 14,6 %. Sur cette base, United Solar Ovonic a produit en 2006 28 MW_c de modules avec un rendement moyen de 8 %. Bien entendu, toutes ces structures sophistiquées exigent la maîtrise de la qualité des dépôts, quelle que soit la technique utilisée. Ce n'est que dans une seconde phase que l'accent est mis sur l'augmentation de la vitesse des dépôts, afin d'abaisser encore plus les coûts.

Conclusion

La recherche dans le domaine des couches minces à base de silicium pour le photovoltaïque, fait appel à une grande interdisciplinarité. En effet, plusieurs domaines méritent d'être largement développés, au niveau fondamental aussi bien que technologique : i) la physique des matériaux désordonnés inhomogènes (silicium polymorphe ou nanocristallin) qui n'est pas bien comprise ; ii) la physico-chimie des plasmas, dont les possibilités pour la synthèse de nouveaux matériaux réserve encore des surprises ; iii) la maîtrise des interfaces (problèmes de passivation) qui jouent un rôle dominant dans la réalisation des dispositifs. Il est légitime de penser que les structures qui permettront d'atteindre, voire même de dépasser, 15 % de rendement au niveau industriel, feront appel à des cellules hybrides impliquant le silicium polymorphe et le silicium nanocristallin.

En 2006, la production de la filière couches minces silicium a dépassé 120 MW_c , alors que les productions des autres filières couches minces atteignaient respectivement 8 MW_c (CIGS) et 55 MW_c (CdTe). Au cours des prochaines années, la concurrence risque d'être rude entre la filière silicium et la filière CIGS, qui montera très rapidement en puissance. À cet égard, l'apport des équipementiers capables d'améliorer les techniques de dépôt existantes sur des grandes surfaces, ou capables d'en imaginer de nouvelles, sera déterminant.



Figure 3. Schéma de base d'une cellule p-i-n en silicium amorphe hydrogéné. Dans le cas des cellules multispectrales, cette structure de base est répétée deux ou trois fois en jouant sur le gap de la couche intrinsèque. Ce dernier peut varier entre celui du a-Si:H (1,8 eV) et celui du silicium microcristallin (1,1 eV), en passant par celui des alliages a-SiGe:H (1,7-1,2 eV). On remarquera la structuration périodique des interfaces, permettant un meilleur piégeage optique.

(1) En silicium cristallin, on réalise des jonctions p-i-n au lieu de p-n pour la détection de particules. Mais, pour les réaliser il faut un matériau de très haute pureté, donc de coût très élevé, ce qui interdit cette structure pour le photovoltaïque.

Références

[1] W.E. Spear et P.G. Le Comber, Solid State Commun. 17 (1975) 1193. [2] R.A. Street dans Hydrogenated Amorphous Silicon, Cambridge University Press (1991). [3] P. Roca i Cabarrocas, Th. Nguyen-Tran, Y. Djeridane, A. Abramov, E. Johnson et G. Patriarche, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 2258-2266. [4] P.W. Anderson, Phys. Rev. 109 (1958) 1492. [5] N.F. Mott et E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford (1979). [6] S. Miyajima, A. Yamada et M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L1190. [7] A. Ricaud dans Techniques de l'Ingénieur : Modules photovoltaïques. Filières technologiques. D 3-940.

Concepts associés aux solides désordonnés amorphes

Les solides amorphes sont désordonnés topologiquement par nature, ne présentant aucun ordre à longue distance, mais ayant des propriétés homogènes à l'échelle macroscopique (sur un très grand nombre d'atomes). En d'autres termes, ils présentent un désordre homogène. Zachariasen a défini pour la silice vitreuse un modèle de réseau aléatoire continu, dans lequel chaque atome est entouré d'un nombre de voisins bien défini (modèle repris plus tard par Mott pour le silicium amorphe) : il existe un degré élevé d'ordre atomique à courte distance, lié à la nature de la liaison chimique remarquablement invariante à travers l'ensemble du solide. Au-delà des quatre premiers voisins, les atomes sont distribués de manière presque aléatoire.

Plus spécifiquement dans le modèle du silicium amorphe, chaque atome de silicium conserve le caractère tétravalent qu'il a dans le silicium cristallin (fig. A-a). Le principal défaut structural correspond à un atome entouré de trois voisins seulement, donc offrant un électron non apparié, ce qu'on appelle une *liaison pendante* (fig. A-b).

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des ions de cœur est séparé de celui des électrons de valence. Quand on considère l'état des électrons de valence dans le solide, les positions des ions sont de simples paramètres et un électron voit un potentiel effectif résultant des ions de cœur et des autres électrons de valence. Le désordre génère des potentiels effectifs fluctuant de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne pour les électrons, ce qui a pour effet de localiser les fonctions d'ondes électroniques (le paquet d'ondes associé aux électrons est limité à des tailles inférieures au nm, comme cela a été démontré dans le cas du silicium poreux amorphe).

Ce modèle, développé par Anderson [4], puis affiné par Mott [5] dans les solides amorphes, conduit à des états électroniques localisés près des bords de bandes de valence et de conduction. La largeur de la « queue de bande » d'états localisés associée au désordre du matériau ne dépasse guère 0,5 eV, ainsi qu'il est montré sur la figure B présentant un schéma de la densité d'états électroniques du silicium amorphe. Dans ce schéma, les énergies E_v et E_c représentent les énergies seuil entre les états délocalisés (étendus à travers le solide) et les états localisés, et sont appelées seuils de mobilité côté bande de valence et côté bande de conduction respectivement. Les états localisés près des bords de bande proviennent de la distribution statistique des angles de liaison et des distances

interatomiques propres aux solides amorphes, alors que les états dans la bande interdite proviennent des défauts (essentiellement les liaisons pendantes) et dans une moindre mesure des impuretés (comme dans les solides cristallins). Entre les seuils E_v et E_c , la conduction électronique se fait par sauts thermiquement activés entre états localisés, d'où une mobilité des porteurs très faible. Ceci correspond, sur la figure B, à ce qu'on appelle la bande d'énergie interdite pour la mobilité ou « *gap* de mobilité ».

Les centres de recombinaison électron-trou introduits dans le *gap*, dus à la présence des défauts, sont d'autant plus efficaces qu'ils sont proches du niveau intrinsèque. L'hydrogène introduit durant le dépôt a pour effet de saturer les liaisons chimiques insatisfaites (fig. A-c) et donc de réduire drastiquement la densité d'états localisés (fig. B), permettant ainsi le dopage des couches amorphes. C'est précisément ce qu'ont constaté Spear et Le Comber [1].



Figure B. Schéma montrant la densité d'états électroniques dans le silicium amorphe et le silicium amorphe hydrogéné.

On vient de le mentionner, la mobilité électronique dans le silicium amorphe est très faible, voisine de 1 cm²/V.s, alors qu'elle est de l'ordre de 1000 cm²/V.s dans le silicium cristallin. Le libre parcours moyen des charges est donc aussi très faible (inférieur à 1 µm). En contrepartie, les défauts structuraux associés au matériau amorphe induisent une augmentation de l'absorption optique, qui est 5 à 10 fois supérieure à celle du c-Si dans la partie visible du spectre solaire (voir fig. 2, p. 7). Cette forte absorption de la lumière permet la photogénération de porteurs dans des couches d'épaisseur de deux ordres de grandeur plus petite que les plaquettes de silicium cristallin, c'est-à-dire de l'ordre du µm. Ceci est un facteur essentiel du photovoltaïque basé sur des couches minces de a-Si:H.



Les cellules photovoltaïques organiques

Pierre Destruel (pierre.destruel@laplace.univ-tlse.fr) et Isabelle Seguy Laboratoire Plasmas et Conversion d'Énergie, UMR CNRS 5213, Université de Toulouse III

La production

d'électricité d'origine photovoltaïque pourrait se baser sur l'utilisation des matériaux organiques en complément du silicium. La fabrication des cellules photovoltaïques organiques nécessite une collaboration étroite entre les chimistes qui synthétisent les matériaux, les physiciens de l'état solide qui les caractérisent et les ingénieurs qui préparent les cellules et qui mesurent leurs propriétés.

Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire page 27.

(1) Ici on ne parle pas de type p et de type n, car cette dénomination est déterminée par la nature du dopant. Or, dans les organiques, les matériaux ne sont que très rarement dopés.

Plusieurs raisons justifient l'utilisation des matériaux organiques pour la fabrication des cellules photovoltaïques. La plus importante se trouve dans les avantages particuliers de ces matériaux : ils peuvent être mis en forme facilement, par voie sèche (évaporation sous vide) ou par voie humide (Tournette, jet d'encre), avec des techniques simples, issues de l'industrie de la microélectronique. De plus, les quantités de matériaux utilisés sont relativement petites, les films ayant des épaisseurs de l'ordre de 100 nm. Enfin l'ingénierie moléculaire permet d'adapter les valeurs du gap et des niveaux d'énergie HOMO* et LUMO*. C'est pour cela que les recherches dans ce domaine sont très actives à travers le monde ; mais des problèmes restent à résoudre et ce type de cellule n'est pas encore commercialisé.

Une cellule PhotoVoltaïque Organique (OPV) est généralement fabriquée sur un substrat de verre recouvert d'ITO (couche mince - 150 nm - d'oxyde d'indium et d'étain possédant des bonnes propriétés de transparence dans le visible et de conductivité électrique). Ce substrat constitue l'anode du dispositif. Parfois, on remplace le verre par une feuille plastique souple recouverte également d'ITO. Les cellules ont des dimensions de quelques cm², ce qui est suffisant pour les caractériser. Elles mettent en œuvre deux types de matériaux organiques qui ont des électronégativités différentes. Le plus avide d'électrons est qualifié d'accepteur (A), l'autre, celui qui cède facilement ses charges négatives, est appelé donneur (D). C'est une différence avec les cellules en silicium⁽¹⁾. Il est d'usage de classer les matériaux selon leur



Figure 1. Exemple de deux matériaux utilisés pour fabriquer une cellule photovoltaïque organique : Phenyl-C-Butyric acid Methyl ester (PCBM) comme accepteur et Poly(3-Hexyl)Thiophène (P3HT) comme donneur.

masse molaire M_w . Pour des valeurs de M_w élevées, on a des composés macromoléculaires (polymères), alors que pour des masses molaires plus petites, on les qualifie de matériaux moléculaires. Les polymères ne peuvent pas être déposés par évaporation sous vide. Un exemple de matériaux accepteur (PCBM, matériau moléculaire) et donneur (P3HT, polymère) est donné sur la figure 1.

En 1978, les chercheurs de l'IBM Thomas J. Watson Research Center prévoyaient que les valeurs des rendements η des OPV pourraient dépasser les 1 % [1]. Ce rendement n'a été atteint que 8 ans plus tard, en 1986 [2]. Jusqu'en l'an 2000, cette valeur a parfois été reproduite [3], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a commencé à croître régulièrement, pour atteindre aujourd'hui les 6 % [4]. Des modèles, basés sur les matériaux et les technologies actuellement utilisés, montrent qu'un rendement de 10 % est envisageable à moyen terme [5].

Pour comprendre les stratégies de recherche mises en œuvre dans le domaine de la conversion photovoltaïque organique, il est nécessaire de connaître sommairement le fonctionnement d'une cellule. À cette condition, il est possible d'identifier les handicaps de ces composants et de proposer des solutions pour les contourner. Dans les OPV, le passage « du photon à l'électron » peut être décomposé en quatre étapes, représentées schématiquement sur la figure 2 dans le cas le plus simple où les films du donneur et de l'accepteur forment une jonction D/A planaire : 1) des excitons* sont créés au cœur des matériaux par absorption de photons ; 2) ils diffusent jusqu'à la jonction D/A où 3) ils sont dissociés en charges électriques libres; 4) ces charges rejoignent ensuite les électrodes.

Absorption des photons et création d'excitons

L'absorbance des matériaux organiques est égale au produit du coefficient d'absorption α par la distance d'interaction *l* de la lumière dans le matériau (égale à l'épaisseur des couches pour des rayons lumineux perpendiculaires au plan des films). Elle doit être suffisamment grande



Figure 3. Couplage de la lumière dans une couche organique par la structuration périodique de la face arrière de l'électrode.



Figure 4. Trois types d'hétérojonctions rencontrées dans les cellules solaires organiques.

a) planaire (PHJ); b) interdigitée (IHJ); c) interpénétrée (BHJ). Les interfaces interdigitées sont les plus difficiles à obtenir. Actuellement, la méthode proposée par l'Université de Princeton consiste à faire croître des aiguilles de phtalocyanine de cuivre (donneur) sur l'anode et à les noyer dans le matériau accepteur. D'autres méthodes sont à l'étude, par exemple celles basées sur l'auto-organisation des matériaux présentant une phase cristal liquide. Les interfaces interpénétrées sont obtenues par mélange du donneur et de l'accepteur. pour que toute la lumière soit absorbée au travers de la cellule. Si α est généralement élevé ($\alpha > 10^5$ cm⁻¹), l'épaisseur des films, de l'ordre de 100 nm, conduit par contre à une absorption incomplète de la lumière incidente. Il est donc indispensable de chercher à augmenter la valeur de α par ingénierie moléculaire, mais également d'augmenter la valeur de l en favorisant le couplage de la lumière dans les couches organiques. L'utilisation en face arrière d'une électrode qui possède une structure périodique [6], ou d'un réseau de Bragg [7], permet d'obtenir ce couplage recherché, comme le montre la figure 3. La lumière est alors guidée dans le film organique et la distance d'interaction photons-matière devient grande. Enfin, des solutions originales comme la conversion de la lumière vers les longueurs d'onde fortement absorbées, ou encore la génération multiple d'excitons, sont étudiées pour atteindre des valeurs élevées du produit αl .

L'absorption des photons dans les deux matériaux entraîne la formation d'excitons : des paires électron-trou corrélées par des forces de Coulomb. Au contraire du silicium (où l'énergie de liaison de l'exciton $E_L = 14,7$ meV), dans les organiques les excitons ne se dissocient pas à température ambiante, car la valeur de E_L est beaucoup plus élevée, de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt [8,9]. Les charges doivent être séparées par le champ électrique qui règne à la jonction D/A entre le donneur et l'accepteur.

Diffusion des excitons jusqu'à la jonction donneur-accepteur

Les excitons ont une durée de vie τ très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps τ , l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Il faut donc dissocier les charges liées

avant leur recombinaison. Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule. Pendant leur durée de vie, ils diffusent sur une longueur LD dont la valeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (la jonction D/A), il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à L_D de cette interface. Des études cherchent à augmenter la valeur de L_D en induisant un ordre moléculaire dans les matériaux. Une alternative cherche à diminuer la distance que les excitons doivent parcourir pour rejoindre la jonction D/A. Pour cela, différentes configurations de cellules ont été proposées, comme les jonctions interdigitées ou interpénétrées. Elles sont schématisées sur la figure 4.

Enfin, il est possible d'augmenter la durée de vie des excitons en favorisant la conversion des singulets (S) en triplets (T) qui présentent une valeur de τ plus grande, pouvant atteindre quelques millisecondes [10]. Les excitons singulets sont formés par les électrons qui quittent le niveau HOMO (S₀) et se placent sur un niveau énergétique de type S. Par conversion intersystème, il peuvent se retrouver sur un niveau de type T, de durée de vie beaucoup plus grande. (La phosphorescence dure plus longtemps que la fluorescence.) Ainsi, les excitons disposent de beaucoup plus de temps pour se dissocier.

Dissociation des excitons

Lorsque les excitons rejoignent la jonction D/A, les deux charges qui les composent se séparent, à condition que l'une d'entre elles passe (soit transférée) de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polarons* : un polaron de charge positive dans le donneur et un polaron de charge négative dans l'accepteur. Puisqu'il n'y a pas d'apport d'énergie au moment du transfert, celui-ci ne peut s'effectuer que si



Figure 2. Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique (pour plus de clarté, l'épaisseur des électrodes n'est pas à l'échelle).



Pour obtenir la dissociation : $E_{CT} = I_{PD} - \chi_A < E_{ex}$

l'énergie finale de la paire de polarons E_{CT} est Des inférieure à l'énergie initiale de l'exciton E_{EX} [11]. une En d'eutres termes l'énergie de l'ensemble des

En d'autres termes, l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées doit être plus petite que celle de l'exciton. Cela entraîne une condition, indiquée sur la figure 5, sur les positions relatives des niveaux HOMO et LUMO des deux matériaux organiques. Ici encore, l'ingénierie moléculaire peut aider à satisfaire cette condition.

Transport des charges et collecte aux électrodes

Dans cette quatrième étape, les porteurs de charge doivent rejoindre les électrodes en traversant les films organiques. Le manque d'ordre atomique dans les matériaux organiques est une autre différence importante avec les cellules en silicium cristallin. Ainsi, les mobilités des électrons μ_e et des trous μ_h sont faibles. Un objectif de la recherche actuelle est d'augmenter leurs valeurs en induisant un certain ordre dans les matériaux. Il a été montré qu'elles doivent être au moins égales à 10-3 cm²V-1s-1 pour des épaisseurs de film de 100 nm [12]. De plus, il est important que leurs valeurs soient voisines pour les deux matériaux D et A utilisés, de façon que les charges n'arrivent pas plus vite à une des deux électrodes. Les valeurs des mobilités dépendent de nombreux facteurs. Parmi les plus importants on peut citer les pièges (d'origine chimique, liés à la structure, aux impuretés...), mais également la différence d'énergie entre les niveaux LUMO et HOMO (le gap)... Il a été montré que, dans le pentacène, une mobilité de 35 cm²V⁻¹s⁻¹ pouvait être calculée à partir des caractéristiques I(V) à température ambiante, après purification du matériau [13]. Lorsque les porteurs ont traversé les couches organiques, ils arrivent aux interfaces avec les électrodes. Ils doivent être collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur. Des précautions doivent être prises pour éviter une diminution de la tension de circuit ouvert V_{OC} et une résistance série R_S trop élevée.

Conclusion

« La solidité d'une chaîne repose sur la solidité du plus faible maillon. » Il en est de même pour la conversion photovoltaïque organique. Si l'une des quatre étapes décrites ci-dessus est défaillante, l'ensemble du processus de conversion en est affecté et le rendement de conversion de la cellule reste médiocre.

Pour construire des cellules photovoltaïques organiques dont les performances permettront leur utilisation pour produire de l'énergie, les handicaps qui apparaissent à chaque étape doivent être contournés.

Une cellule ne sera économiquement viable que si le prix du kilowatt-heure produit est concurrentiel avec les autres sources d'énergie renouvelable. Pour minimiser ce paramètre, le module photovoltaïque et son entretien devront être les moins chers possible. Cela entraîne des conditions sur la durée de vie minimum des cellules. Or les matériaux organiques sont réputés pour leur vieillissement rapide en condition d'éclairement moyen au sol (AM 1,5, voir p. 7). L'encapsulation, mais aussi l'ingénierie moléculaire et le contrôle de la stabilité de la morphologie des matériaux, devront être étudiés pour obtenir une stabilité satisfaisante des cellules.

Les handicaps sont sévères, mais la marge de progression est grande. Si aucune certitude n'est aujourd'hui raisonnable quant au succès futur de ces cellules, les enjeux sont suffisamment importants pour continuer les efforts de recherche dans ce domaine. En France, le réseau CNRS-CEA Nanorgasol [14] a pour objectif d'induire une synergie entre tous les laboratoires de recherche qui travaillent dans ce domaine.

Glossaire

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital.* L'orbitale moléculaire occupée la plus haute (en énergie) peut être comparée au haut de la bande de valence dans les semiconducteurs inorganiques.

LUMO :

Lowest Unoccupied Molecular Orbital. L'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (en énergie) peut être comparée au bas de la bande de conduction dans les semiconducteurs inorganiques.

Exciton :

paire électron-trou liée par leur interaction coulombienne attractive. L'énergie de création de l'exciton, E_{ex}, est inférieure à l'énergie de bande interdite par une quantité E₁, dite énergie de liaison de l'exciton. On distingue deux types extrêmes d'exciton, celui de Frenkel, où la paire électron-trou est fortement liée, et celui de Wannier-Mott où la distance entre électron et trou est grande par rapport à la distance interatomique et donc l'énergie de liaison est faible. Dans les matériaux organiques, les excitons sont plutôt de type Frenkel.

Polaron :

ensemble d'une charge électrique associée au champ de déformation de son environnement proche, sous l'effet des forces électrostatiques qu'elle engendre.

Références

[1] V.Y. Merritt, IBM J. Res. Develop., 22 (1978) 353. [2] C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 183. [3] D. Wöhrle et D. Meissner, Adv. Mater., 3 (1991) 129. [4] Kyungkon Kim et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 163511. [5] M.C. Scharber et al., Adv. Mat., 18 (2006) 789. [6] C. Cocoyer et al., Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 133108. [7] L. Zeng et al., Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 111111. [8] G. Hill et al., Chem. Phys. Lett., 327, 3-4 (2000) 181. [9] M. Knupfer, Appl. Phys. A : Mat. Sci. & Proc., 77 (2003) 623. [10] C-M. Yang et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 133509. [11] P. Peumans et al., J. Appl. Phys., 93, 7 (2003) 3693. [12] J.O. Haerter et al., Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 164101. [13] O.D. Jurchescu et al., Appl. Phys. Lett., 84, 16 (2004) 3061. [14] http://www.solaireorganique.ups-tlse.fr/

Demain, le Photovoltaïque : Les révolutions anticipées sur les filières et les concepts

Jean-François Guillemoles (jean-francois.guillemoles@edf.fr) Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque IRDEP, UMR 7174 CNRS-EDF-ENSCP, 11 Quai Watier, 78401 Chatou cedex

Limitations et perspectives de la conversion photovoltaïque

Comme tout système de conversion d'énergie, un générateur photovoltaïque a ses performances limitées par les lois de la thermodynamique. Dans une première approche, on peut considérer le soleil comme une source chaude à $T_c = 6000 \text{ K}$ (sa température de surface), la source froide étant aux environs de $T_f = 300$ K. Le rendement de Carnot associé à la conversion de l'énergie solaire peut donc en principe approcher $1-T_f/T_c = 95 \%$! Or, les dispositifs photovoltaïques actuels, des photodiodes basées sur des matériaux semi-conducteurs, en sont loin avec des rendements de l'ordre de 20 %. La difficulté est de vouloir convertir de façon optimale un ensemble de photons dont l'énergie va de l'infrarouge au proche ultraviolet, avec un seul matériau actif dont les propriétés optiques ne sont bien adaptées qu'à une énergie de photon donnée (l'absorption n'étant importante qu'au-delà d'un seuil, E_o, dépendant du matériau choisi).

Pour comprendre pourquoi, il faut revenir aux principes de la conversion photovoltaïque [1], telle que les dispositifs actuellement réalisés la mettent en œuvre. Cette conversion se fait en trois étapes (fig. 1) : (a) absorption de photons d'énergie $h\nu$ > $E_{\rm g}$, qui crée des populations d'électrons et de trous hors équilibre ; (b) chaque type de porteurs atteint très vite un quasi-équilibre défini par un quasi-niveau de Fermi (i.e. un potentiel électrochimique) E_{fn} pour les électrons et E_{fp} pour les trous, dont la différence, $E_{fp} - E_{fp} = qV$, est l'énergie libre récupérable par photon absorbé (V est la phototension) ; (c) les porteurs, collectés aux contacts avant d'avoir pu se recombiner, participent au photocourant. Au final, le dispositif photovoltaïque fonctionne d'une manière assez semblable à une batterie électrochimique un peu particulière : son anode et sa cathode sont constituées par des niveaux d'énergie différents du même matériau !

Or, dans ce type de dispositif, on doit avoir $hv > E_g du$ fait des propriétés d'absorption, mais aussi $E_g > E_{fn} - E_{fp}^{(1)}$. La fraction d'énergie qui peut être efficacement convertie, égale à qV/hv, est de ce fait relativement réduite, car on n'absorbe pas une partie du spectre et parce que l'énergie libre obtenue de chaque photon est indépendante de l'énergie du photon absorbé ; le reste est cédé au réseau atomique en moins de quelques picosecondes, sous forme de chaleur lors de la thermalisation des porteurs. Le rendement de



Figure 1 : Principe de la conversion photovoltaïque, décomposé en trois étapes principales. (a) Absorption d'un photon et promotion d'un électron sur un niveau vide supérieur. (b) Établissement de deux populations d'électrons et de trous en quasi-équilibre interne (via des processus rapides de relaxation, à l'échelle de la ps), mais hors équilibre l'une par rapport à l'autre (les processus interbandes de retour à l'équilibre ont un temps caractéristique τ_n , de l'ordre de la ns). (c) Collecte préférentielle d'un type de porteur de charge à chaque contact après un temps de transit τ_D . M1 et M2 sont les deux contacts, ici de type métallique, servant à la collecte, respectivement des trous et des électrons. La nature différente des deux contacts est à l'origine de la rupture de symétrie qui permet l'apparition d'une phototension.

photovoltaïque de l'énergie solaire pourrait être beaucoup plus efficace qu'elle ne l'est actuellement avec de simples jonctions p-n. On en explique et discute ici les raisons. Diverses stratégies d'approche de la limite de conversion photovoltaïque (87 %) sont ensuite présentées, en commençant par les dispositifs à multijonctions qui sont déjà utilisés dans les applications spatiales. D'autres filières, plus prospectives, sont les transformateurs optiques par addition ou division de photons, les semi-conducteurs à

En principe, la conversion

niveaux intermédiaires, l'ionisation par impact et les cellules solaires à porteurs chauds. conversion est limité à 30 % pour un gap E_g bien adapté au spectre solaire [1] et dans des conditions standard d'insolation (voir p. 7 et figure 3 de la p. 10).

Puisque les quasi-niveaux de Fermi dépendent de la concentration de porteurs⁽²⁾, et que celle-ci dépend de l'intensité du rayonnement absorbé, il s'ensuit que l'énergie libre récupérable par photon incident dépend (augmente, en fait) avec l'intensité du rayonnement incident : il est donc avantageux, de ce point de vue, de concentrer le flux solaire avant de le convertir. Le gain potentiel de rendement de conversion est d'environ 3 % absolus supplémentaires pour chaque facteur 10 sur la concentration (voir l'article d'A. Dollet, p. 32).

Sur le plan des principes, la concentration maximale du flux solaire est limitée à 42 600. Cette limite vient de la thermodynamique (pas de l'optique) : l'image d'un objet ne peut être plus chaude que l'objet lui-même⁽³⁾.

On peut calculer la valeur maximale d'énergie libre qui peut être extraite pour chaque photon absorbé (fig. 2), indépendamment du système de conversion [2]. Cette énergie libre dépend de l'énergie du photon et de l'intensité du flux incident. À partir des courbes de la figure 2, on montre que le rendement de conversion ultime d'un dispositif photovoltaïque soumis au spectre solaire est de 67 % dans les conditions standard et de 87 % sous concentration maximale.

Au vu des limites exposées ci-dessus, il est possible d'imaginer des dispositifs de conversion plus performants que ceux réalisés actuellement. Si aucune solution satisfaisante n'a pu encore être mise en œuvre, c'est que les matériaux et les technologies n'étaient pas prêts à répondre aux sévères spécifications requises.

Les filières à très hauts rendements

On peut regrouper les stratégies d'augmentation des rendements en trois directions principales, toutes ayant des rendements de conversion ultimes voisins de 85 %.

- Dispositifs « photoniques » : si toute l'énergie solaire était concentrée dans une bande spectrale étroite, les dispositifs actuels seraient déjà capables d'en convertir plus de 50%. On peut donc essayer d'adapter le spectre incident à une ou plusieurs photodiodes. Les exigences nouvelles portent donc ici sur les propriétés optiques des matériaux.
- Les matériaux à mécanismes d'absorption optimisés : on peut penser à des matériaux contenant des niveaux électroniques intermédiaires servant d'« échelle à électrons » ou à des matériaux permettant la génération de plusieurs paires électron-trou dès



que le photon incident possède une énergie suffisante. Les exigences portent cette fois sur la structure électronique des matériaux.

3 • Les machines thermiques dans lesquelles l'absorption de lumière conduit bien à la production de chaleur (énergie cinétique électronique), mais où cette chaleur est convertie en puissance électrique. Dans ce dernier cas, il va falloir s'intéresser de près aux propriétés thermiques et « phononiques » des solides envisagés.

I- Les dispositifs photoniques

La difficulté vient de la mise en œuvre d'un travail en amont sur les photons qui sont soit triés en longueur d'onde pour être envoyés sur des jonctions adaptées à la partie du spectre correspondante (multijonctions), soit décalés en énergie par transfert d'une partie du spectre à une autre (tout en conservant l'énergie lumineuse totale) pour conduire à une répartition plus « ramassée », avant d'être récupérés par une diode adaptée à ce nouveau spectre.

a - Les multijonctions

Dans un dispositif classique, les photons dont la conversion énergétique est la plus efficace sont ceux dont l'énergie est légèrement au-dessus du seuil d'absorption (gap). Pour ceux-ci, des rendements de l'ordre de 60 % sont atteints expérimentalement, et sont d'ailleurs assez proches de ce que l'on peut attendre (fig. 2). L'utilisation de plusieurs cellules de gaps différents, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire, permet donc en principe d'augmenter le rendement (voir encadré, p. 30). Pour un nombre donné de cellules et un spectre d'insolation fixé, il existe un choix optimal des gaps donnant le rendement le plus élevé [2] : par exemple, pour trois cellules sous concentration maximale, le rendement

Figure 2 : Énergie libre optimale récupérable par photon absorbé, au maximum de rendement de conversion (ordonnée, axe de gauche), en fonction de l'énergie du photon (abscisse) et du nombre de photons absorbés. La courbe bleue correspond à un spectre de corps noir à 6000 K, la courbe rouge à l'intensité solaire sur terre, et la courbe noire à celle du flux solaire avant son entrée dans l'atmosphère.

Courbes vertes : le flux de photons sur une échelle log (ordonnée, axe de droite) est donné pour les mêmes spectres.

La courbe en tirets noirs donne l'énergie libre récupérée par un photon dans une cellule solaire de seuil $E_g = 1,5 \text{ eV}$, en fonction de l'énergie absorbée. Pour $hv > E_g$, elle est indépendante de l'énergie du photon absorbé.

(1) Lorsque $E_{fn}-E_{fp}$ devient proche de E_g , on atteint l'inversion de population entre électrons et trous, et l'émission stimulée de radiation vient s'opposer à ce que qV augmente encore.

(2) En général, $E_f = E_f^{\circ} + kT.log[n]$, où n est la concentration d'électrons du groupe de niveaux d'énergie considéré et E_f° l'énergie libre de l'état standard. C'est une expression similaire à celle du potentiel chimique d'un gaz parfait.

(3) Sinon, on pourrait transporter réversiblement de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud, et nous aurions déjà parmi nous des machines à mouvement perpétuel.



Figure 3 : Diagrammes de bande représentant les phénomènes de génération de porteurs optimisés par rapport au cas standard.

a) En haut, un matériau dans lequel une bande intermédiaire permet une meilleure absorption du spectre solaire. Les processus de génération sont en jaune et ceux de recombinaison sont en rose.

b) En bas, le phénomène d'ionisation par impact permet de transférer l'énergie excédentaire d'un porteur à un électron qui devient capable de passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

: électrons
 : trous

théorique maximum est de 63 % (49 % sans concentration).

Ces dispositifs, parfois appelés « tandems », fonctionnent déjà, et ont démontré des rendements de 43 % (sous concentration) [3]. Ils sont extrêmement sophistiqués dans leur réalisation et dans leur utilisation, mais c'est le premier type de dispositifs à potentiel de rendement élevé effectivement réalisé. C'est toujours aujourd'hui la seule manière démontrée d'obtenir des rendements de conversion de l'énergie solaire supérieurs à 30 %.

Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie. Des dispositifs tandem de grande taille comportant 2 et 3 jonctions ont aussi été réalisés avec des modules à base de couches minces de silicium amorphe, mais leurs rendements restent inférieurs à 15 %.

En fait, le gain incrémental de puissance acquis par l'ajout d'une cellule dans un tandem comprenant N jonctions, varie comme 1/N². Si l'on prend en compte les imperfections du système, le gain espéré de l'ajout d'une cellule supplémentaire est voisin de zéro dès la 4^e cellule.

b - Les « transformateurs » optiques

Une voie alternative consiste en l'interconversion de photons en amont du dispositif, de manière à obtenir un spectre plus étroit en énergie.

Considérons d'abord l'approche « addition de photons ». Les photons dont l'énergie est trop faible pour être utilisés directement par une cellule photovoltaïque classique, pourraient être en principe convertis par un dispositif d'optique non linéaire en un nombre plus faible de photons d'énergie plus grande. L'ensemble des photons de haute énergie est alors dirigé vers une cellule classique efficace dans ce domaine spectral.

Les principales recherches sur le sujet se font en utilisant des matériaux dans lesquels un rayonnement infrarouge est absorbé par plusieurs ions d'une terre rare, qui transfèrent ensuite de manière cohérente leur énergie à un autre lanthanide, capable d'émettre efficacement à la fréquence double [4].

Les quelques tentatives faites jusqu'ici ont prouvé la faisabilité du concept, mais avec un succès limité en termes de gain d'efficacité absolue : environ 3 % des photons dans l'infrarouge dans la bande étroite d'absorption des terres rares utilisées, sous une illumination équivalente à 250 soleils, ont été effectivement convertis en photons de plus haute énergie.

Le principe de la « division de photons » consiste, à l'inverse, à absorber des photons de haute énergie dans un convertisseur luminescent pour émettre des photons de plus basse énergie, mais en plus grand nombre, vers une cellule solaire dont le seuil d'absorption est adapté. Le convertisseur fluorescent (e.g. YF_3 :Pr ou LiGdF₄:Eu) peut être placé en face avant, et avec un bon confinement optique ; l'essentiel de la lumière émise est absorbée par la cellule.

II- Les matériaux à mécanismes d'absorption optimisés

a - Les dispositifs à niveaux intermédiaires

Outre les transitions de la bande de valence à la bande de conduction qui ont lieu dans les semi-conducteurs sous l'effet du rayonnement, certains matériaux peuvent absorber des photons de plus basse énergie *via* des niveaux intermédiaires situés dans la bande interdite, qui jouent le rôle d'une « échelle à électrons » (fig. 3a) [5].

L'un des grands avantages de l'utilisation de ces matériaux est la réalisation d'un dispositif analogue à une multijonction pour ce qui est des rendements, mais avec la simplicité de l'élaboration d'une simple jonction. Une bonne absorption des niveaux intermédiaires suppose qu'ils soient à moitié occupés (c'est malheureusement aussi la condition pour la vitesse de recombinaison la plus élevée). Il faut donc chercher des systèmes dans lesquels ces niveaux ont un caractère « métallique », sans pour autant trop accroître la vitesse de recombinaison non radiative.

Principe de la conversion multispectrale (triple jonction)

a/ Un dispositif optique sépare la lumière solaire au moyen de filtres en trois faisceaux « bleu », « vert » et « rouge », qui sont convertis par trois cellules dont les bandes interdites ont été adaptées pour ces trois bandes spectrales. On peut simplifier le dispositif comme indiqué en b/ en remarquant que la cellule « bleue » n'absorbe pas les longueurs d'onde supérieures à son seuil d'absorption. Elle peut donc servir de filtre pour les cellules « vertes » et « rouges ». De la même façon, la cellule « verte » laisse passer le « rouge ». Il faut, bien entendu, que les substrats des deux premières cellules soient transparents. Enfin, en c/ on réalise un contact électrique entre les trois cellules. On peut réaliser cet empilement par dépôt des différentes cellules sur un même substrat. Pour éviter qu'il se crée une diode antagoniste à l'interface entre deux cellules (une diode p-n si on empile des diodes n-p), on les relie souvent par une jonction tunnel. Dans le cas c/ les cellules sont connectées en série, alors que dans les cas a/ ou b/ on reste libre d'utiliser l'électricité produite de la façon la plus efficace.



Il existe de nombreuses manières d'obtenir des niveaux ou des bandes intermédiaires comme, par exemple, par l'introduction de défauts étendus ou d'impuretés, ou d'un super-réseau de plots quantiques.

D'autres systèmes à bandes intermédiaires, apparus plus récemment, paraissent intéressants. Il s'agit de composés semi-conducteurs ferromagnétiques, du type de GaAs:Mn, qui pourraient présenter des durées de vies des états intermédiaires élevées, à cause des règles de sélection sur le *spin* pouvant ralentir certains processus de recombinaison [6].

b - Les matériaux « scintillateurs »

L'absorption de photons dont l'énergie est plus de deux fois celle du *gap* permet d'envisager d'autres mécanismes que la création de phonons pour la thermalisation des paires électron-trou : l'excédent d'énergie peut servir à créer une seconde paire électron-trou, un phénomène nommé « ionisation par impact » (fig. 3b).

Les rendements limites de dispositifs à ionisation par impact peuvent être intéressants, à condition que le processus soit efficace au voisinage du seuil minimal (~ 2 E_g). Des travaux au Max Planck Institute de Stuttgart ont prédit que les alliages Si-Ge pourraient montrer un effet mesurable. Mais il s'est avéré inférieur à 1 % du rendement de cellules de ce matériau. Des valeurs élevées d'ionisation par impact ne sont observées que pour des énergies de photons supérieures à 3 E_g [7].

III - Les « machines thermiques » : cellules à porteurs chauds

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 » : leur distribution correspond à une température $T_H > T_A$. Si ces porteurs peuvent être collectés rapidement *via* des niveaux étroits en énergie E_{sn} et E_{sp} (fig. 4), les flux de chaleur avec les contacts sont minimaux et la transformation de l'énergie cinétique du gaz chaud en énergie potentielle électrique est optimale [8].

Les calculs de la limite de rendement donnent des valeurs très proches de celles obtenues avec un dispositif multijonction contenant une infinité de cellules, chacune adaptée à une fraction du spectre, et ce pour un système 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 effectuées dans les semi-conducteurs usuels montrent que les porteurs chauds se thermalisent en quelques picosecondes. Dans les années 90, on a découvert que le temps de thermalisation 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 [9]. Il apparaît donc que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans des nanostructures à un niveau suffisant d'illumination. On prévoit alors des rendements de conversion qui pourraient dépasser 50 % sous concentration. Ces rendements sont très sensibles à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques meV, car ces derniers introduisent 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.

Conclusion

La découverte de systèmes radicalement différents des diodes semi-conductrices pour la conversion à haute performance de l'énergie solaire est-elle une utopie ? Il existe en tout cas un grand nombre de possibilités pour y parvenir.

À court terme, les dispositifs à multijonction devraient faire des progrès significatifs et peut-être même avoir un impact notable dans la production d'électricité photovoltaïque, en utilisant une optique de concentration. À moyen terme, on envisage la réalisation de dispositifs optiques à addition d'énergie. Enfin, à plus long terme, les cellules à niveaux intermédiaires ou à porteurs chauds, qui posent les plus grandes difficultés scientifiques et technologiques, pourraient nous permettre d'approcher les rendements ultimes.

On peut espérer que ces possibilités verront le jour prochainement, grâce à la découverte de nouveaux matériaux, dont, mais pas seulement, ceux issus des nanotechnologies. Dans ce monde assoiffé d'énergie, il paraît nécessaire de tenter l'aventure... Figure 4 : 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 T_H supérieure à 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 δE du contact est la condition pour que la distribution de porteurs chauds chauffe les contacts le moins possible

Références

[1] W. Shockley et H.J. Queisser, J. Appl. Phys., 32 (1961) 510. [2] M.A. Green, Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation, Springer, Berlin (2003). [3] Nouveau record triple jonction de l'Université de Delaware à 42,8 % : www.renewableenergyaccess.com /rea/news/story?id=49483&src=rss [4] P. Gibart et al., Proceedings of the 13th Photovolt. Sol. Energy Conference, Kluwer (1995), p. 85. [5] A. Luqué et A. Marti, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 5014. [6] J.M. Raulot, C. Domain et J.F. Guillemoles, Phys. Rev. B 71 (2005) 35203. [7] J.H. Werner, S. Kolodinski et H.J.Queisser, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3851. [8] R.T. Ross et A.J. Nozik, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3813. [9] Y. Rosenwaks et al., Phys. Rev. B 48 (1993) 14675.

Conversion photovoltaïque de l'énergie solaire concentrée

Alain Dollet (dollet@univ-perp.fr)

Laboratoire Procédés, Matériaux et Énergie Solaire (UPR 8521 CNRS, Odeillo et Perpignan)

Des rendements de conversion « record », supérieurs à 40 %, ont récemment pu être obtenus en concentrant plusieurs centaines de fois l'énergie solaire sur des cellules multijonctions. Les systèmes de concentration du rayonnement solaire – miroirs paraboliques (fig. 1), lentilles de Fresnel – n'utilisent que la fraction directe de ce rayonnement et imposent un suivi du soleil, mais ils permettent d'utiliser de très petites surfaces de capteur (fig. 2), car le courant



La plupart des grands pays développent aujourd'hui des projets importants dans le domaine du photovoltaïque sous concentration, à l'instar de l'Australie, qui va bientôt construire sur son territoire la plus grande centrale photovoltaïque du monde (254 MW) en utilisant la concentration du rayonnement solaire sur des cellules III-V triple jonction⁽¹⁾. La conversion photovoltaïque sous concentration suscite encore peu d'intérêt en France, mais le laboratoire PROMES⁽²⁾, fort de ses moyens uniques en solaire concentré, développe maintenant des recherches dans ce domaine.



produit par une cellule solaire est sensiblement proportionnel au flux de photons reçu. Le prix prohibitif de cellules à haut rendement, telles que les cellules multijonctions, peut ainsi être largement compensé. La concentration permet même d'accroître leur rendement de conversion : on peut établir que le rendement d'une cellule solaire augmente comme le logarithme népérien du facteur de concentration X, jusqu'à ce que les pertes ohmiques ne finissent par compenser ce gain ; on observe alors une saturation, puis une légère décroissance du rendement en fonction de X (fig. 3).



Pour en savoir plus

V.M. Andreev, V.A. Grilikhes, V.D. Rumyantsev, *Photovoltaic Conversion of Concentrated Sunlight*, John Wiley & Sons (1997).
"X marks the spot", *Photon International*, Avril 2007, 123-137.

Figure 1 : Miroir parabolique (DGA/CEP) utilisé par PROMES pour ses recherches sur la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire concentré. L'iris permet de moduler précisément la densité de flux reçu par la cellule PV placée au foyer du concentrateur.

Figure 2: Principe de la conversion photovoltaïque sous concentration (CPV).

Figure 3 : Évolution du rendement de conversion d'une cellule tandem $Ga_{0,35}|n_{0,65}P/Ga_{0,83}|n_{0,17}As$ en fonction du facteur de concentration du rayonnement (ISE Fraunhofer, Freiburg). La densité de courant mesurée est d'environ 6 A/cm² à 500 soleils (mesures effectuées à PROMES, tenant compte des pertes optiques dans le système de concentration).

 http://www.solarsystems.com.au/ documents/SolarSystemsMedia Release.pdf
 http://www.promes.cnrs.fr

La vision du CEA en matière d'électricité solaire photovoltaïque

Philippe Malbranche (philippe.malbranche@cea.fr) DRT, CEA/Grenoble, et INES, B.P. 332, 73377 Le Bourget du Lac Cedex

L'objectif principal du CEA dans le domaine est de contribuer à l'émergence en France d'une filière industrielle complète qui associe, d'une part la fabrication des éléments de base, à savoir le matériau, les cellules et modules photovoltaïques, d'autre part leur intégration dans des systèmes complets, notamment dans les bâtiments qui peuvent ainsi passer du statut de consommateur à celui de producteur d'électricité.

Un soutien aux professionnels : industriels, équipementiers, installateurs...

Un des rôles premiers d'un organisme de recherche comme le CEA consiste à proposer des solutions industrialisables à court ou moyen terme et à préparer les innovations technologiques nécessaires à plus long terme pour l'amélioration des performances : augmentation des rendements, baisse des coûts de fabrication, l'enjeu ultime étant la diminution du coût de revient du kWh électrique, en minimisant son impact environnemental.

Les pistes pour cela sont multiples et l'on bénéficie du savoir-faire hérité de la micro-électronique, tant sur le silicium que sur les nanomatériaux, les nanoprocédés et les équipements.

Au niveau des systèmes, il s'agit de faciliter leur conception, leur installation ou leur intégration dans l'enveloppe des bâtiments, puis leur gestion intelligente : sur ce dernier point, l'enjeu consiste principalement à faciliter le recours à la source d'énergie intermittente et à s'appuyer sur les réseaux et systèmes énergétiques usuels, éventuellement sur des moyens de stockage.

... qui s'appuie sur des moyens techniques forts, dignes d'une recherche de niveau européen...

Les collectivités territoriales de Savoie et de Rhône-Alpes, associées aux organismes CEA, CNRS, CSTB et à l'Université, ont permis au travers du projet INES, Institut National de l'Énergie Solaire, la mise en place sur la zone d'activités de Savoie-Technolac des trois types de moyens nécessaires à cette stratégie :

- Des laboratoires incluant des équipements lourds comme des salles blanches, ainsi que des moyens de caractérisation physique et chimique. L'ADEME a contribué à un premier investissement notable en 2004, qui sera largement renforcé : il s'agit de développer des cellules toujours plus larges, plus minces, avec des architectures innovantes.
- Des installations pilotes de taille industrielle. En effet, les principes physiques peuvent être étudiés à petite échelle, mais la productivité d'une installation industrielle ne sera optimale qu'après une étape de faisabilité avec un « pilote industriel », proche de l'échelle 1. Ainsi, au niveau de la fabrication du silicium de qualité « solaire », il s'agit de passer de l'expérience de laboratoire portant sur quelques kilogrammes aux blocs de plusieurs centaines de kilogrammes. De même, pour les traitements de surface des cellules photovoltaïques (passivation, dopage, métallisation, anti-reflet, etc.), l'uniformité des couches obtenues sur quelques mm² ou cm² n'est jamais immédiatement reproductible au niveau des dm² ou du m².
- Des bancs d'essais pour les composants des systèmes, les systèmes eux-mêmes et leur intégration – onduleurs, miniréseaux jusqu'à 100 kW, systèmes autonomes, systèmes de stockage – ainsi que des bâtiments expérimentaux pour le développement et la validation des logiciels de conception et de prédiction de la performance énergétique : maisons passives ou à énergie positive...

... et des moyens humains aux compétences variées, avec une réelle taille critique.

Tous ces équipements sont bien sûr à la disposition des partenaires fondateurs d'INES, au fur et à mesure de leur mise en service opérationnelle. Le CEA a choisi d'y faire converger rapidement la majorité de ses chercheurs impliqués, tandis que l'Université de Savoie, le CNRS et le CSTB y affectent progressivement leur personnel. Le continuum ainsi créé entre la recherche académique et la recherche technologique constituera un avantage (Voir la légende des figures p. 34)











Légendes des figures de la page 33, de haut en bas.

1 : Installation de plaques de silicium de 200 x 200 mm² sur la pelle de chargement du four de diffusion utilisé pour la formation de l'émetteur de la cellule photovoltaïque (Plate-forme Restaure, CEA/Grenoble).

2 : Examen d'un échantillon en microscopie à champ proche (INES).

3 : Laboratoire de cellules photovoltaïques organiques (INES).

4 : Plate-forme d'essai des systèmes de stockage d'électricité (INES).

5 : Station de test de modules PV (INES).

déterminant par rapport à d'autres instituts européens.

Au-delà, l'organisation de partenariats public-privé, avec d'importants groupes industriels et des PME, permet de regrouper les chercheurs autour d'un équipement ou d'une expérimentation et assure des transferts technologiques rapides et efficaces. C'est le cas du projet Photosil (voir l'article de C. Trassy, p. 14), qui vise à la purification directe du silicium métallurgique. Une unité pilote associant les phases de ségrégation, traitement plasma et cristallisation et pouvant traiter plusieurs centaines de kg/jour rassemble déjà le personnel de l'industriel FerroPem et des chercheurs de toutes origines. Plus en aval sur la chaîne de valeur du photovoltaïque, des actions de R&D vont faire collaborer sur un même site du personnel de l'entreprise Photowatt (n°1 français du secteur) et des chercheurs.

À ce jour, une centaine de chercheurs dédiés aux thématiques solaires sont déjà à l'œuvre sur Savoie-Technolac, et c'est à terme près de 250 chercheurs qui constitueront cette zone de compétences unique en France.

Une plate-forme technologique CNRS: Process-PV à Strasbourg

Jean-Claude Müller (Jean-Claude.Muller@iness.c-strasbourg.fr) Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS) UMR 7163, Laboratoire commun CNRS-ULP, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg



L'Institut InESS⁽¹⁾ (Laboratoire commun CNRS-Université Louis Pasteur), installé à Strasbourg, possède une plate-forme technologique de réalisation de cellules photovoltaïques de 400 m², incluant une nouvelle salle blanche de 100 m² (aux normes ISO 5-4 sur tous les postes de travail : 10 à 100 particules, de l'ordre du micron, par m³).

Cette plate-forme a été inaugurée le 7 novembre 2006. Elle est d'intérêt national et ouverte à tous les laboratoires académiques pour le développement de nouvelles structures et concepts de cellules en couches minces, et en particulier pour des dispositifs hybrides dont la matrice hôte, à base de silicium, inclue des composites nanostructurés (minéraux ou organiques). Elle est destinée à des projets de recherche de laboratoire en permettant la réalisation de petits démonstrateurs, avec une grande souplesse au niveau de la dimension des dispositifs de test (de l'ordre de quelques mm² à quelques cm²).

Les conditions d'accès sont en cours de définition et seront établies en tenant compte d'une participation au fonctionnement de la plate-forme.

Figure 1 : Dépôt de contacts par lithographie (zone de classe < 100).

(1) Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes : www-iness.c-strasbourg.fr/

Le programme de recherche photovoltaïque de l'ANR et de l'ADEME

André Claverie, ADEME, DER (andre.claverie@ademe.fr) Pascal Couffin, CEA, délégation ANR/NTE (pascal.couffin@cea.fr)

L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)⁽¹⁾ est le financeur historique de la R&D photovoltaïque en France. Depuis février 2005, date de la création de l'Agence nationale de la recherche (ANR)⁽²⁾, la recherche photovoltaïque connaît un nouvel élan grâce à un renforcement des dotations budgétaires. L'ANR et l'ADEME ont coordonné leurs efforts financiers au travers du lancement d'appels à projets dont les priorités ont été définies par un comité stratégique.

La première priorité est de développer une filière silicium innovante, adaptée aux spécificités du marché et capable de soutenir la croissance du marché mondial ; la réussite du développement de la filière photovoltaïque repose aussi sur la disponibilité de matière première silicium ultrapur, dit de « qualité photovoltaïque solaire »⁽³⁾, première étape de l'élaboration des cellules photovoltaïques, et sur le développement d'architectures de cellules à haut rendement de conversion (> 20 %). La deuxième priorité concerne le développement d'une filière à base de matériaux en couches minces déposées sur substrat de grande surface adapté à l'intégration dans l'enveloppe du bâtiment. Enfin, les nouveaux concepts et la filière des matériaux organiques constituent le volet prospectif de ce programme.

Ces objectifs prioritaires de R&D sont accompagnés par des actions concernant plus globalement les composants des systèmes photovoltaïques (gestion de l'énergie, stockage, etc.) et les systèmes eux-mêmes capables d'aborder les marchés en forte expansion dans les deux domaines d'applications : systèmes débitant dans le réseau électrique (à travers un onduleur spécifique) et systèmes fonctionnant en autonome hors du réseau (nécessité d'une batterie de stockage). Pour l'ADEME comme pour l'ANR, l'objectif général est non seulement de contribuer à la baisse des coûts et à l'augmentation des performances des composants et des systèmes photovoltaïques, mais aussi de faire en sorte que les applications soient spécifiquement destinées aux bâtiments. L'intégration des modules photovoltaïques aux divers composants intervenant dans la construction - et ceci dès la conception des bâtiments - constitue en effet une des conditions indispensables de la réussite commerciale. Les développements de matériaux de construction incluant la conversion photovoltaïque sont pris en charge par le programme PREBAT⁽⁴⁾, mené conjointement par l'ANR et l'ADEME.

Le budget de recherche photovoltaïque est d'environ 10 M€ par an pour l'ANR et 2 à 3 M€ par an pour l'ADEME (secteur R&D matériaux seul). Cet effort représente près de 40 projets en cours pour les appels de projets de 2005 à 2007. Le partage du financement des dossiers matériaux entre ANR et ADEME est le suivant : recherche fondamentale et pré-industrielle pour l'ANR et développement technologique industriel, essentiellement filière silicium cristallin, pour l'ADEME. Enfin, les pôles de compétitivité créés au niveau des régions, contribuent à certains volets de la R&D photovoltaïque par des financements des Conseils régionaux : Tennerdis en Rhône-Alpes, Derbi en Languedoc-Roussillon, Capenergie en PACA et Corse...

La France possède des capacités d'innovation et de développement opérationnelles sur le plan industriel : de nouveaux acteurs tels Avancis, Appolon Solar, Emix, PEM Invensil, Solar Force, sont venus rejoindre les plus anciens (Apex-BP Solar, Free Energy, Photowatt, Tenesol). Cet effort témoigne de la volonté de s'impliquer de grandes sociétés comme EDF, Saint-Gobain, Schneider et Total. La recherche publique, dans les laboratoires du CNRS et des universités s'est elle aussi renforcée par la création de centres tel l'IRDEP (EDF-CNRS-ENSCP, fig. 1), et surtout celle du nouvel Institut national de l'énergie solaire au Bourget-du-Lac (INES, fig. 2), collaboration entre CEA, CNRS et CSTB(5). Inauguré en 2006, c'est pour la communauté française une occasion à saisir pour concentrer ses efforts et offrir à la France une chance de reconquérir la place perdue dans la compétition internationale.

L'ADEME et l'ANR organisent chaque année un colloque national qui réunit l'ensemble de la communauté photovoltaïque française. Il s'est tenu cette année à Aix-les-Bains du 20 au 22 mars 2007, en conjonction avec les rencontres annuelles PREBAT.



Figure 1 : Salle blanche des laboratoires de l'IRDEP à Chatou, consacrée à la synthèse de CIS par électrolyse (procédé CISEL, soutenu par l'ADEME et l'ANR), voir article, p. 17.



Figure 2 : Le bâtiment de l'INES au Bourget-du-Lac, près de Chambéry.

(1) www.ademe.fr

⁽²⁾ www.agence-nationale-recherche/fr

⁽³⁾ Voir l'article de C. Trassy, page 14.
(4) Programme de Recherche sur l'Énergie dans le Bâtiment, voir le site Internet de l'ANR.

⁽⁵⁾ Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, www.cstb.fr .

L'électricité photovoltaïque

Des applications allant des bâtiments connectés au réseau jusqu'à l'accès à l'électricité en milieu rural pour les pays en développement .

Stimulation du marché national avec l'ADEME

L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) est l'établissement public chargé de la politique nationale du développement durable. Le programme *Électricité solaire photovoltaïque* de l'ADEME comprend de la R&D industrielle, des actions de formation, de diffusion de l'information et des opérations de stimulation du marché qui viennent en complément des nouvelles mesures fiscales et tarifaires : un tarif d'achat de l'électricité photovoltaïque de 0,30 \in le kWh, avec une prime supplémentaire de 0,25 \in le kWh lorsque les modules photovoltaïques sont intégrés au bâtiment. De plus, les particuliers bénéficient d'un crédit d'impôt représentant 50 % du coût des équipements.



ADEME • 27 rue Louis Vicat, 75014 Paris • www.ademe.fr Lycée du Grésivaudan, 38240 Meylan

Un exemple d'accès à l'électricité en milieu rural : l'action de la FONDEM.



Dans le Nord du Laos, très montagneux, les villages enclavés n'ont pas accès au réseau électrique national. Le développement de solutions d'électrification décentralisée est indispensable pour améliorer les conditions de vie de ces populations. L'action de la Fondation Énergies pour le Monde a visé à donner accès à l'électricité aux populations de plusieurs villages isolés. 5 villages ont été équipés de systèmes solaires délivrant près de 200 Wh/jour, pour l'éclairage disponible le soir et les moyens audiovisuels. Les foyers paient le service de l'électricité, environ 1,5 €. Les villageois ont bénéficié de formations à l'utilisation

des systèmes photovoltaïques et deux techniciens villageois sont aujourd'hui responsables de leur entretien. Les artisans brodeurs et les commerçants bénéficient ainsi d'un atout supplémentaire pour dynamiser leurs activités.



FONDEM • 146 rue de l'Université, 75007 Paris • www.energies-renouvelables.org