

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Abou-Bekr BELKAÏD - Tlemcen-



Département de Physique

UNITE DE RECHERCHE DES MATERIAUX ET ENERGIESRENOUVELABLES

Mémoire De Master

Spécialité : Physique Énergétique et Matériaux

Sur le Thème

**Amélioration de l'efficacité de l'absorption du
rayonnement solaire photovoltaïque par utilisation des
nanostructures**

Présenté par : Monsieur TRAORE Soumaila Amara

Soutenu : 24/06/2012

Devant le jury composé de :

Président : A. berrayah

Professeur, Université de Tlemcen

Encadreur : S. Merzouk

MCA, Université de Tlemcen

Examineur : K. Rahmouni

MCA, Université de Tlemcen

Examineur : A. Kherrous

MCA, Université de Tlemcen

Année universitaire: 2011 - 2012



6

Δ

Abstract

The complete absorption of sunlight in the crystalline silicon requires a material thickness of about 500 microns, a large fraction of the light transmission is lost when the material thickness decreases below 10 microns. The thin-film photovoltaic cells (cells of the second generation) try to circumvent the difficulties encountered by the traditional technology minimizing the amount of active semiconductor per kWh installed while maintaining the conversion efficiency to values between 10 and 20%.

This performance limitation is mainly due to losses by thermalization where the pair photo generated very rapidly loses part of its energy than the bandgap.

Among the approaches to reduce these losses, nanostructured materials could contribute to a significantly better exploitation of the solar spectrum than that obtained by the current cell.

This thesis focuses on different concepts while involving nanomaterials for the realization of photovoltaic structures. Indeed, organic or inorganic materials, nano-sized, have special properties such as surface / volume ratio and / or containment of costs, which can be very useful in future photovoltaic structures. From a purely theoretical point of view, this approach seems very promising, since yields of 35-40% in concentration were calculated.

Remerciement :

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour faire ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Sidi Ahemed Merzouk Maître de conférences Classe A à l'université de Tlemcen qui m'a dirigé par ses enseignements et ses conseils tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Pr A. berrayah à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider Ce jury.

Je remercie Madame K. Rahmoun , Maître de conférences Classe A à l'université de Tlemcen et monsieur A. Kherrous, Maître de conférences Classe A à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Je tiens à remercier Dr A. Zerga Maître de conférences à l'université de Tlemcen et son étudiant Mr SAHOUANE Nordine pour leurs aides pour la réalisation de ce travail.

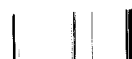
Je remercie particulièrement Mr TRAORE Mamadou Boussanga dit « B » pour ses innombrables soutiens.

Mes remerciements vont aussi à amis(es) et collègues : Sall Seydou, Garba Mahamadou Oumar, Dahamous Idir, Belaïd Wahiba ainsi qu'à tous les enseignants et étudiants de Physique Energétique et Matériaux

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Chapitre I : Généralités sur le photovoltaïque</i>	05
<i>Introduction</i>	06
 <i>Chapitre II : Conversion photovoltaïque</i>	
<i>Introduction</i>	10
<i>1 Energie solaire et modules photovoltaïques</i>	10
<i>2 Principe de la conversion photovoltaïque</i>	13
<i>3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i>	14
<i>4 Les matériaux de la conversion photovoltaïque (les différentes filières)</i>	17
<i>41 Les cellules en silicium cristallin (Première génération)</i>	17
<i>42 Les cellules en couches minces (Deuxième génération)</i>	18
<i>421 Silicium amorphe (silicium non cristallisé)</i>	18
<i>422 Les cellules de di-séléniure de cuivre-indium (CIS)</i>	19
<i>423 Les cellules tellurure de cadmium (CdTe)</i>	19
<i>43 Cellules Troisième génération</i>	20
<i>431 Les cellules à jonctions</i>	20
<i>432 Cellules organiques</i>	21
<i>433 Cellules solaires hybrides à colorants</i>	22
<i>Conclusion</i>	23

Chapitre III : Rendement de la cellule photovoltaïque



1 Introduction	29
2 Etat de l'art du rendement photovoltaïque	29
3 Propriétés des matériaux photovoltaïques	31
4 Caractéristiques des cellules photovoltaïques	32
5 Localisation des pertes	34
51 Pertes dues au gap	34
511 Absorption incomplète des photons	34
512 Excès d'énergie par rapport au gap	35
52 Pertes Optiques	36
521 Réflexion par la surface	36
Texturisation	37
Couche antireflet	38
522 Réflecteur arrière	40
53 Pertes dus à l'ombrage de la surface active par les grilles de collecte	40
54 Pertes dues à la recombinaison des porteurs	41
541 Recombinaison de surface	43
542 Recombinaison dans le volume	43
6 Rendement quantique	43
7 Cas de cellules solaires à simple jonction	45
Conclusion	51

Chapitre IV : Les Nanostructures

1. Introduction	53
------------------------------	-----------



<i>2. Particularités physiques des nano cristaux</i>	53
<i>3. Cellules photovoltaïques à base de matériaux nano structurés</i>	54
<i>3.1. Cellules à multi-jonction ou tandem</i>	57
<i>3.2. Cellules à bande intermédiaire virtuelle</i>	61
<i>3.4. Cellules à porteurs chauds</i>	66
<i>4. Conclusion</i>	69
<i>Conclusion générale</i>	70



Introduction générale



Les vingt dernières années ont indiscutablement été marquées par un vif accroissement de l'intérêt général pour l'énergie solaire et ses possibilités d'utilisation, avec des bonheurs divers suivant la période et les politiques énergétiques des pays. Avec le recul, on peut noter en effet que l'intérêt des décideurs est inversement proportionnel à la part de l'énergie nucléaire dans la production nationale d'électricité, qu'il augmente de façon incontrôlée pendant les périodes de crise énergétique, et qu'il se manifeste parfois de façon plus organisée mais tout aussi éphémère pendant les périodes électorales.

Bien qu'universellement appréciée pour ses qualités écologiques, l'énergie solaire et ses véritables possibilités restent encore aujourd'hui relativement mal connues du grand public. Il en résulte souvent un décalage entre l'ambition trop grande des attentes et la taille souvent modeste des réalisations.

De plus l'énergie solaire n'étant pas une discipline en soi, elle a longtemps été boudée, pour ne pas dire méprisée, par les chercheurs scientifiques, l'académie et le corps enseignant, et franchement ignorée des milieux industriels et de l'établissement économique.

Une abondance littérature a fleuri au début des années 80 pour répondre vite au soudain engouement pour « le solaire », suscité par la peur du renchérissement des énergies fossiles et des dangers potentiels de l'utilisation intensive des énergies fissiles. Il en est résulté une profusion d'articles, revues et ouvrages qui tenait plus de la sensibilisation du plus grand nombre que de la formation spécialisée pour professionnels.

A cause de la nature aléatoire, diluée et décentralisée de la source énergétique, l'utilisation rationnelle de l'énergie solaire est un exercice difficile qui ne rentre ni dans les schémas de pensée ni dans les méthodes de travail de nos contemporains.

Les nouvelles générations d'ingénieurs, qui auront à faire face notamment aux problèmes d'électrification rurale des pays en voie de développement, et qui donc feront un retour vers le passé, ou se plongeront dans des univers culturels différents, devront, dans la palette de leurs outils, connaître les possibilités et les limites d'une technique qui, exploitée rationnellement parmi d'autres, pourra très probablement contribuer à un développement harmonieux et durable.

Les métiers de conversion photovoltaïque sont rattachés au secteur des sciences pour l'ingénieur. Ils requièrent de solides connaissances dans de nombreux domaines. Peu d'ouvrages en ont fait la synthèse bien que quelques titres spécifiques aient été écrits et édités en langue française au début des années 80.

Il y a seulement deux cent ans, les hommes n'utilisaient presque pas d'autres sources d'énergies renouvelables. Le bois pour le chauffage et la traction animale pour le transport, le vent et les chutes d'eau pour l'énergie mécanique. L'utilisation des énergies fossiles et fissiles est un épiphénomène à

L'échelle de l'histoire humaine ; elle apparaît à travers deux petits pics, l'un au cours du 19^{ème} siècle avec le charbon et la découverte des machines à vapeur, l'autre au 20^{ème} siècle avec le pétrole, le gaz et le nucléaire. La source de tous les énergies renouvelables est le soleil. L'un des plus beaux développements industriels de la fin du siècle est celui de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité. Par l'étendue de ses applications et la diversité des

services rendus par de petites sources autonomes d'électricité, le module solaire photovoltaïque n'a pas fini de nous étonner. [0]

Bibliographie :

[0] : Alain Ricaud ; Photopiles solaires de la Physique de la Conversion photovoltaïque aux Filières, matériaux et procédés ; Première édition.

Chapitre I : Généralité sur le photovoltaïque

Dans le contexte mondial d'approvisionnement énergétique, le secteur photovoltaïque présente une croissance supérieure à 30% par an. Mais, son développement reste conditionné par le coût de l'énergie solaire.

En effet, Le silicium qui est le matériau le plus utilisé dans ce type de conversion a un coût de fabrication élevé. Les cellules photovoltaïques à base de silicium et les modules photovoltaïques correspondant commerciaux ont des rendements de l'ordre de 11 à 15 %.

Le prix du kilowatt d'origine solaire, qui dépend du prix et du rendement du silicium reste élevé pour pouvoir concurrencer les énergies fossiles.

Le développement à plus grande échelle de cette énergie renouvelable est donc conditionné à une diminution du coût de l'énergie solaire. Et c'est l'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques qui permettra une diminution du prix de revient.

Les cellules photovoltaïques standards montrent une limitation intrinsèque en termes de rendement de conversion énergétique : on sait que quel que soit le degré d'optimisation des dispositifs, une jonction simple ne dépassera jamais 31% de rendement (limite théorique donnée par le modèle Shockley-Queisser). La deuxième génération de cellules photovoltaïques, développées à partir de films minces (épaisseur $\sim 2 \mu\text{m}$) permet de diminuer significativement les coûts de fabrication des cellules en minimisant les quantités de matières photo-actives, sans toutefois, permettre une augmentation significative des rendements de conversion photovoltaïque.

Par ailleurs, un progrès important dans la recherche de haut rendement a été obtenu grâce aux cellules solaires multi spectrales (exemple, les cellules à triple jonctions constituées des semi-conducteurs GaAs, Ge et GaInP). L'intérêt est de choisir des matériaux avec des largeurs de bande interdite complémentaires de manière à ce qu'une majorité du spectre solaire soit absorbé. Mais le coût de



Chapitre I : Généralité sur le photovoltaïque

ces cellules est élevé car elles sont réalisées sur des substrats de Ge ou de matériaux III-V.

Pour dépasser ces difficultés, les recherches sont actuellement orientées vers le domaine de nouveaux matériaux qui permettent une exploitation significativement meilleure du spectre solaire donc à un coût de revient et une conversion énergétique solaire rentable. Le développement des matériaux nano structurés pourraient contribuer à atteindre cet objectif. Ils sont constitués de couches nanométriques et/ou de nanoparticules qui pourraient, à terme, permettre d'atteindre des rendements de 50 à 60%. On observe dans ce contexte, d'une part, le développement de films minces photo-actifs à bas coût élaborés à partir de nanoparticules d'éléments abondants (Cu, Zn, Sn, S) grâce à une technologie applicable à moyen terme qui allie bas coût, efficacité, et longévité.

Et d'autre part, le développement des nano-objets capables d'absorber, en plus des photons UV-Visible, le rayonnement situé dans le proche infrarouge, gamme de longueur d'onde qui n'est pas absorbée par les matériaux classiquement utilisés (Si, CdTe, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) est possible.

En effet, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques optiques et électriques particulières connus, affectant principalement la structure de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

L'objectif de notre mémoire est d'étudier l'implication des nanomatériaux et nanotechnologies dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Quelles sont les structures nanométriques capables à la fois d'absorber efficacement la radiation lumineuse, de la convertir en excitons puis d'assurer l'extraction des charges après leurs séparations. Plusieurs composants utilisent par exemple, la flexibilité unique offerte par les nanofils et les boîtes quantiques pour assurer ces fonctions.

Chapitre I : Généralité sur le photovoltaïque

On commence par une présentation générale du domaine du photovoltaïque, montrant les différentes filières actuelles, en commençant par la filière silicium, puis les filières couches minces (Si, CdTe, CIS). Ce sont des films minces inorganiques (de quelque micron d'épaisseur), utilisés dans le marché du photovoltaïque concentré afin de rentabiliser ces cellules très haut rendement²⁶. Nous évoquerons ensuite les composés organiques, polymères ou petites molécules, avec la perspective de films encore plus minces (dix fois moindre). Voie qui n'a pas encore la maîtrise requise pour pouvoir combiner des niveaux élevés de rendement et de durée de vie dans des produits industriels face aux films minces inorganiques, mais qui trouve un débouché dans des applications de systèmes ultra-légers et assurant un minimum d'énergie aux appareils portables. Nous présenterons aussi les voies intermédiaires dites « hybrides », associant inorganique et organique. L'option la plus avancée à ce jour dans ce domaine est la cellule à colorant de Grätzel, qui associe du TiO_2 nanocristallin à des colorants organiques jouant le rôle de phase photoactive. Alors que dans le silicium, la paire électron-trou et les porteurs de charge se forment dans le matériau, l'absorption de photons par une cellule hybride produit un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou fortement liée. Celle-ci doit être dissociée pour générer des charges électriques qui sont transportées par l'oxyde (électrons) et le conducteur organique (trous) vers les électrodes (asymétriques) situées de part et d'autre de la cellule, phénomène dépend fortement de l'interface entre les matériaux, et des processus qui s'y produisent. Il s'agit d'un champ en émergence à l'interface entre le photovoltaïque et la biologie (photosynthèse).

Mais leur rendement moyen (autour de 7%) ainsi que leur stabilité (durée de vie) limitent leur compétitivité.

Ensuite, un chapitre sera consacré à une nécessaire étude comparative des rendements de ces différents dispositifs.



Chapitre I : Généralité sur le photovoltaïque

Enfin, C'est dans le dernier chapitre que nous présenterons les différents concepts de cellules nano structurées avec leur potentiel et leurs limites.

En particulier, nous décrivons les structures impliquant des puits quantiques pour l'augmentation de l'absorption des photons et la séparation des charges, et les structures qui utilisent des boîtes quantiques comme les **cellules tandem**, les **cellules à bande intermédiaire métallique**, les **cellules à conversion de photons** qui emploient des nanomatériaux pour modifier le spectre solaire avant son interaction avec la cellule absorbante (les cellules à génération d'excitons multiples y sont évoquées), et les **cellules à porteurs chauds**.

Les résultats expérimentaux, chaque fois qu'ils sont disponibles, sont montrés et discutés.

On constate que grâce au développement des nanotechnologies, la réalisation de certaines structures est maintenant possible même si leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles présente encore quelques difficultés.

Chapitre II

LA CONVERSION PHOTOELECTRIQUE

Introduction :

Nous allons maintenant dans ce chapitre nous familiariser avec les cellules Solaires en entrant dans le sujet de façon itérative : après un bref rappel sur le spectre solaire. Nous allons étudier la théorie de la conversion rayonnement solaire en énergie électrique, les principes et propriétés physiques ainsi que les différentes familles de cellules solaire.

1 Energie solaire et modules photovoltaïques

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2 micron) à l'infrarouge lointain (2,5 microns), avec une majorité dans le visible (0,3 micron -violet- à 0,8 micron -rouge-) autour d'un pic à 0,45 micron (figure 1).

L'énergie du rayonnement solaire est de l'ordre est de $1\ 000\ \text{W/m}^2$ au niveau de la Terre.

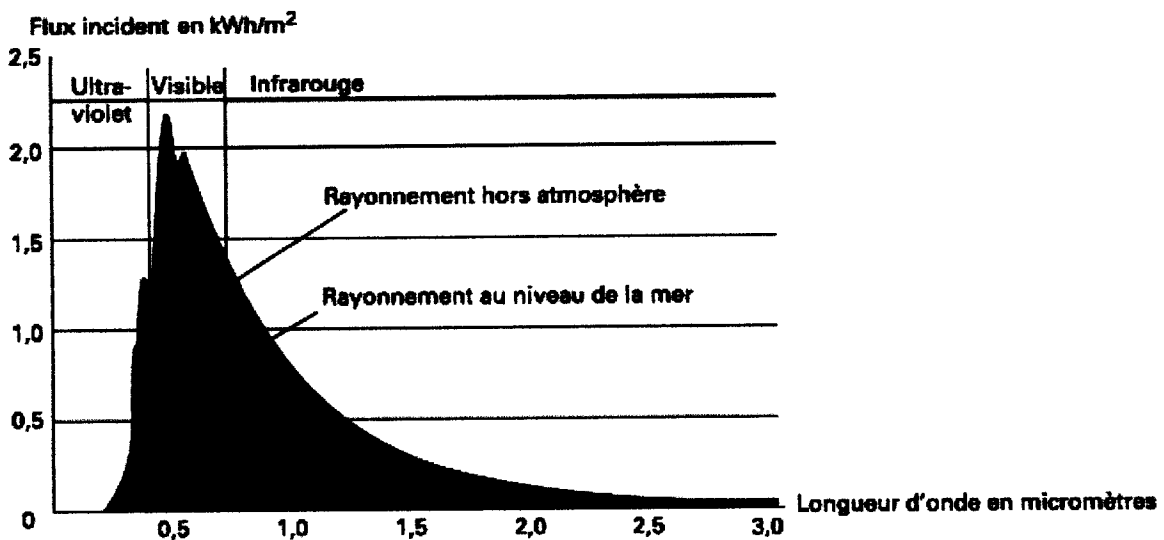


Figure 1 : Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

L'énergie solaire peut être convertie directement en électricité grâce aux procédés photovoltaïques.

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité. Les cellules photovoltaïques sont réunies dans des modules ou panneaux solaires photovoltaïques, en fonction de la puissance recherchée.

La puissance normalisée d'un module photovoltaïque s'exprime en Watt crête (noté Wc) et correspond à la puissance électrique qu'il délivre sous un éclairement solaire normalisé de

1 kW/m² à une température de 25°C.

L'évolution de la production annuelle de modules photovoltaïques connaît une croissance exceptionnelle avec un taux de croissance de 30 à 40 % par an depuis plusieurs années.

(Figure 2).

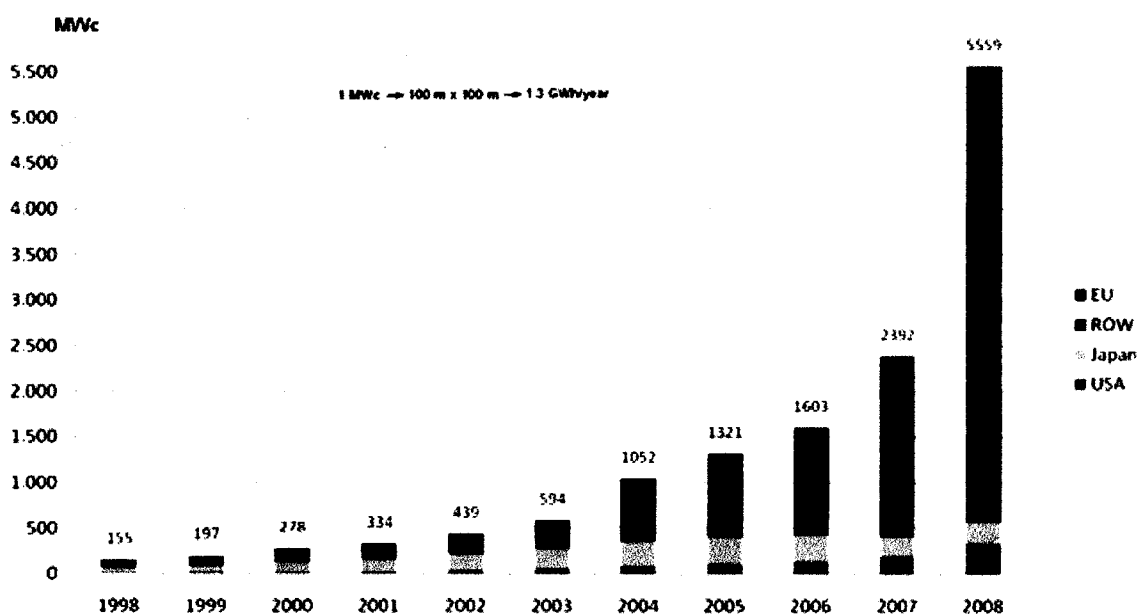


Figure 2 : Evolution de la production mondiale de l'électricité photovoltaïque (Source EPIA)

La part de marché la plus importante des modules PV est assurée par la première génération de modules à base de plaquettes (150-300 μm d'épaisseur) en silicium cristallin et représente 93 % de la production totale de modules PV (figure 3).

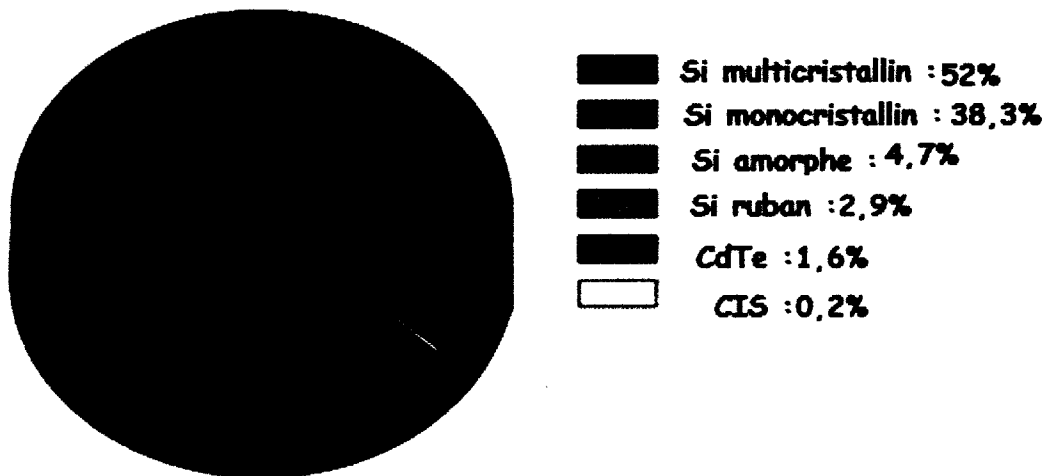


Figure 3 : Répartition de la production mondiale de modules photovoltaïques par matériaux (Source PV News, Photon International 2007)

Cette génération de modules doit son succès à la disponibilité du silicium et à la maîtrise des procédés de fabrication. Elle permet d'obtenir un rendement de conversion de 18 à 24 % en laboratoire et de 15 à 20 % en production industrielle, suivant la cristallographie du silicium.

Le reste du marché utilise les modules à base de couches minces en matériaux semi-conducteurs simple (silicium amorphe et microcristallin) ou composé (cuivre-indium-gallium-selenium CIGS, tellure de cadmium CdTe...). Ils constituent la deuxième génération caractérisée par une utilisation de moindre matière.

Une projection des évolutions comparées au niveau mondial de l'énergie électrique consommée et de l'énergie photovoltaïque montre que cette dernière pourrait atteindre 10 à 20 % en 2050.

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

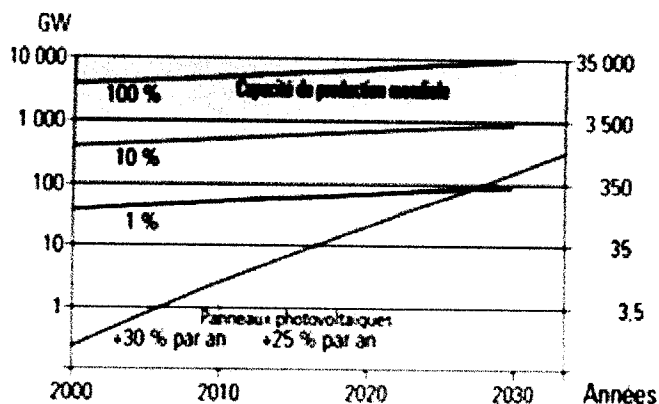


Figure 4 : Evolutions comparées des capacités de production d'énergie totale et d'origine photovoltaïques. (d'après W.Hoffman,Solar Energy and Solar Cells,2006.)

2 Principe de la conversion photovoltaïque

Le matériau permettant de produire du courant électrique est le semi-conducteur. Lorsqu'il est pur, ce dernier est presque isolant. Il faut lui ajouter des impuretés ou "dopants" afin de provoquer sa conductivité.

La cellule photovoltaïque est généralement constituée de semi-conducteurs, à base de silicium, germanium, plus rarement d'autres semi-conducteurs tels que le séléniure de cuivre et d'indium, ou le tellure de cadmium ...

Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre du millimètre.

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon de la radiation lumineuse en énergie électrique (effet photoélectrique) grâce au processus d'absorption de la lumière par le semi-conducteur.

Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique (fig. 5).

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

L'objectif de la conversion photovoltaïque est justement de récupérer toute ou partie de cette énergie sous forme électrique.

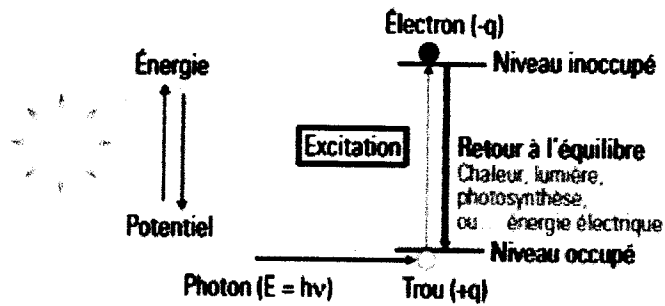


Figure 5 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau

Cette énergie est alors exprimé par son analogue électrique en eV : $E = 1,26 / \lambda$, avec λ longueur d'onde en micron.

La cellule photovoltaïque délivre ainsi une tension continue qui dépend de la lumière absorbée.

3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le fonctionnement de la cellule repose sur la jonction entre deux zones d'un matériau dopées différemment, dite jonction P-N, ou sur la jonction entre deux matériaux différents appelée hétéro structure ou hétérojonction. La couche la moins épaisse est soumise au rayonnement. Après absorption de la lumière, des porteurs de charges sont générés dans le semi-conducteur (électrons et trous), puis ils sont collectés. Ce qui est possible grâce à l'association d'un semi-conducteur de type n et d'un semi-conducteur de type p, comme le silicium dopé phosphore et le silicium dopé bore (fig. 6).

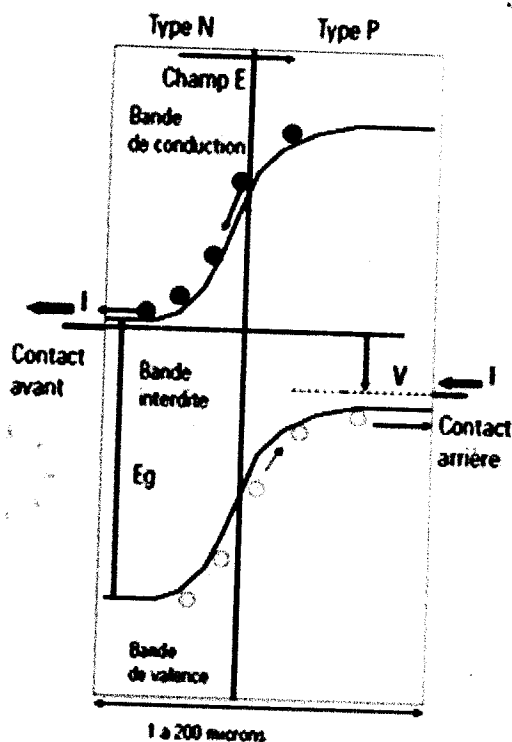


Figure 6 : Approche classique, les jonctions semi-conductrices

Les niveaux d'énergie impliqués dans l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g (ou gap), caractéristique du matériau semi-conducteur.

Un semi-conducteur est alors caractérisé par son coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et par son gap (largeur de la bande interdite).

Lors de l'illumination de la cellule, l'énergie des photons absorbée est transférée aux électrons des atomes du semi-conducteur. Cet apport d'énergie permet aux électrons de quitter leurs positions normales. En quittant son niveau d'énergie, l'électron négatif laisse à ce niveau un « trou » électronique de charge opposée.

Si elle n'est pas rapidement séparée, cette paire électron-trou revient à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique (le matériau chauffe au soleil).

Ainsi, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés et créent des paires électron-trou. La fraction spectrale effectivement utilisée par le semi-

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

conducteur est relativement faible comparé à la radiation solaire reçue par celle-ci.

D'une façon générale, un semi-conducteur à large bande interdite absorbera les photons les plus énergétiques et générera une tension de sortie importante. A contrario, un semi-conducteur à faible gap conduira à l'absorption de beaucoup plus de photons du visible et de l'infrarouge conduisant à un courant plus élevé mais à une tension plus petite.

Il en résulte une valeur optimale de la bande interdite E_G (entre 1,1 et 1,5 eV).

Parmi les semi-conducteurs dont le gap est proche de cette dernière, il y a le silicium qui a en plus l'avantage d'être abondant sur terre.

Toutes les cellules photovoltaïques fonctionnent sur ce même principe. Seule la méthode de séparation des charges peut être différente d'une structure à l'autre et d'un matériau semi-conducteur utilisé à un autre.

Un champ électrique très fort est créé à l'interface entre ces deux zones, qui permet de générer un courant électrique dans le circuit extérieur (figure 7) sous une tension U , dont la puissance est simplement $P = UI$

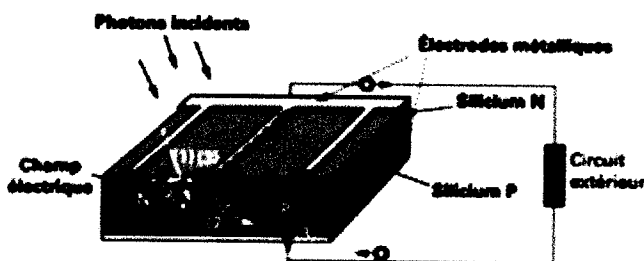


Figure 7 : Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de silicium.

Il passe trois étapes successives :

- (1) Absorption de photons d'énergie supérieure à $E_g = 1,12$ eV pour le Silicium et création des paires électrons-trou.

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

(2) Séparation des paires électron-trou grâce au champ électrique créé le potentiel de type de dopage dans le silicium (Net P) et diffusion des charges créé à travers le semi-conducteur.

(3) Collecte des charges par le circuit extérieur via les contacts métalliques.

4 Les matériaux de la conversion photovoltaïque (les différentes filières)

41 Les cellules en silicium cristallin (Première génération)

Les cellules photovoltaïques au silicium (mono ou poly cristallin) sont réalisées à partir de la réduction de la silice provenant du quartz.

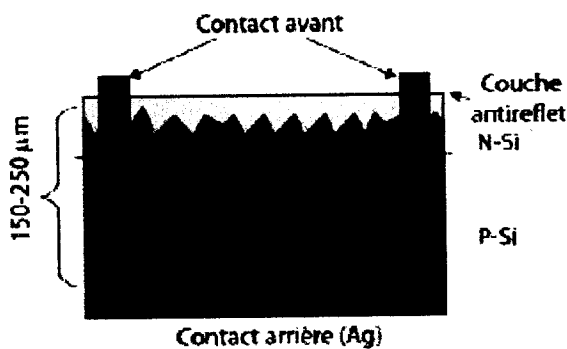


Figure : Cellule photovoltaïque au silicium Cristallin

Le silicium doit être pur à plus de 99%, ce qui nécessite des transformations lourdes : fusion, équarrissage. Il est obtenu sous forme de lingot après transformation puis est scié de manière à obtenir des plaques d'une épaisseur de 200 μm environ.

L'injection de dopants (phosphore, arsenic, antimoine, bore) le rend semi-conducteur. Une couche antireflet est ensuite déposée.

Avantages : Rendement 12 à 20%, Robustesse et longévité.

Inconvénients : Une grande épaisseur de Si est nécessaire pour avoir une pureté et une cristallinité importantes. La moitié des lingots est jetée lors de la réalisation des plaquettes (200-300 microns par plaquette). Coût élevé.

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

Rendement faible sous faible éclairement.

42 Les cellules en couches minces (Deuxième génération)

421 Silicium amorphe (silicium non cristallisé)

Le silicium amorphe, combinaison du silicium et d'hydrogène est un matériau semi-conducteur qui possède d'excellentes propriétés optiques. En effet, une épaisseur inférieure au micron lui suffit à absorber le spectre solaire (c'est la cellule des calculatrices, des montres solaires...)

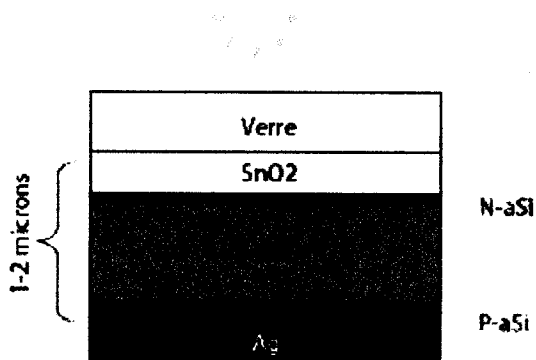


Figure : Cellule photovoltaïque au silicium amorphe

Avantages : Fonctionnement avec un faible éclairement (même par temps couvert ou à l'intérieur d'un bâtiment). Moins cher que les autres. Moins sensible aux températures élevées.

Inconvénients : Diminution de performance au cours du temps. Rendement faible en plein soleil (de l'ordre de 8%).

422 Les cellules de di-séléniure de cuivre-indium (CIS)

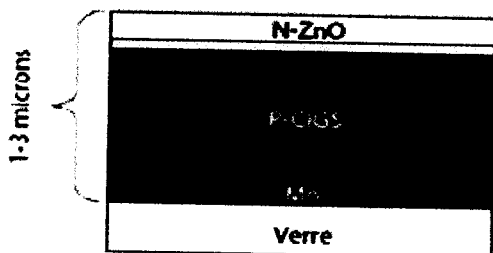


Figure : cellule photovoltaïque CIGS

Le matériau cuivre indium gallium sélénium est le semi-conducteur utilisé, la cellule CIGS résultante est poly cristalline, à hétérojonction. Ces cellules peuvent être réalisées par impression ou par déposition sous vide (procédés économiques). Le substrat peut être flexible.

Avantage : Cette technologie atteint un rendement proche de 13 % (20 % en laboratoire) avec un coût deux fois moindre que celui du silicium.

Inconvénient : flexibilité reste à améliorer et rareté de l'indium.

423 Les cellules tellurure de cadmium (CdTe)

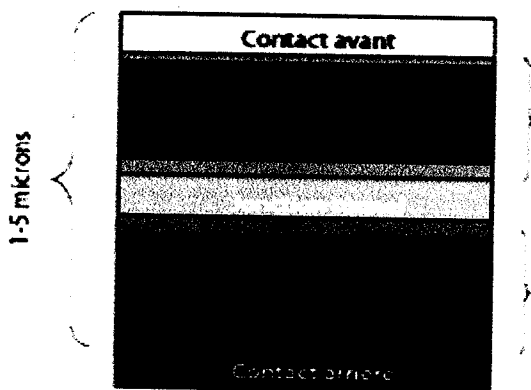


Figure : cellule à double jonction

Le matériau cristallin est constitué de cadmium et de tellurure.

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

La cellule CdTe est à hétérojonction.

Avantage : Le coefficient d'absorption de ce matériau est relativement élevé ce qui permet de réduire la quantité de matière première.

Inconvénient : Le tellure est un composant rare, et le cadmium, élément classé **toxique** (directive 2002/95/CE dite ROHS), n'existe pas à l'état natif.

Seules les cellules de première et deuxième générations sont produites de manière industrielle.

43 Cellules Troisième génération

431 Les cellules à jonctions

Dans ces cellules, sont superposés différents types des cellules précédentes :

- **Cellules tandem :** c'est un empilement de deux couches de semi-conducteurs (amorphe et semi-cristallin) qui absorbent dans des domaines spectraux proches. On obtient avec cette combinaison une amélioration du rendement par rapport aux cellules simples.

Avantage : sensibilité élevée sur une large plage de longueur d'onde et un bon rendement

Inconvénient : coût élevé dû à la superposition des deux cellules

- **Cellules multi-jonctions :**

Les panneaux photovoltaïques utilisent l'énergie des particules de lumière, les photons, pour générer des électrons et ainsi créer de l'électricité. Les cellules solaires actuelles arrivent ainsi à générer un électron à partir d'un photon, mais seulement sur une partie du spectre lumineux.

L'incapacité des cellules solaires à exploiter en même temps toutes les couleurs composant la lumière limite leur rendement maximum théorique à seulement 34%.

Ainsi, les meilleurs panneaux photovoltaïques produits à ce jour sont des panneaux multi-jonction utilisant différentes cellules solaires pour capter un

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

plus large spectre lumineux. Ces cellules solaires arrivent à exploiter une partie du spectre lumineux inexploitable par d'autres cellules solaires. Ce sont des cellules d'une grande efficacité développées pour des applications spatiales. Deux ou trois semi-conducteurs différents sont utilisés, un semi-conducteur par couche. La figure 8 montre le cas record de rendement photovoltaïque (36,9%) avec des couches minces triple jonction)

Cependant, le coût de revient est très élevé (de 40\$ par cm^2)

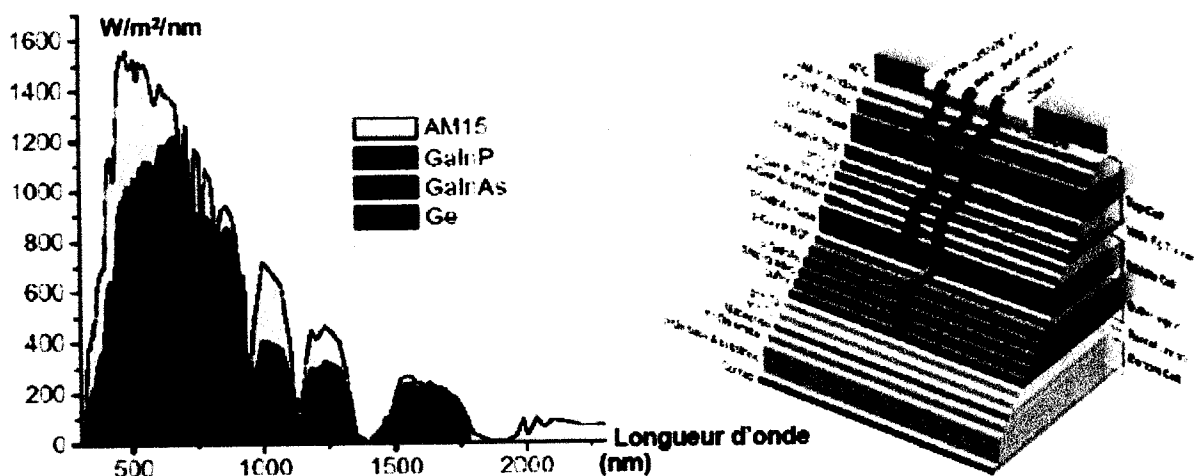


Figure 8 : Exemple d'une cellule solaire composé de 3 semi-conducteurs

432 Cellules organiques

Les matériaux organiques, moléculaires ou polymériques, à base de carbone, d'hydrogène et d'azote, sont particulièrement intéressants en termes d'abondance, de coût, de poids, de mise en œuvre. Les matériaux utilisés (comme semi-conducteur) sont des polymères organiques.

Elles reposent sur des macromolécules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux des cellules à base de semi-conducteurs minéraux.

Comme les semi-conducteurs, elles possèdent des niveaux d'énergies susceptibles d'absorber les photons en créant des paires électron-trou utilisables grâce à des transitions entre les niveaux dits HOMO (Highest occupied molecular orbital) et les niveaux dits LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) (figure 9)

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

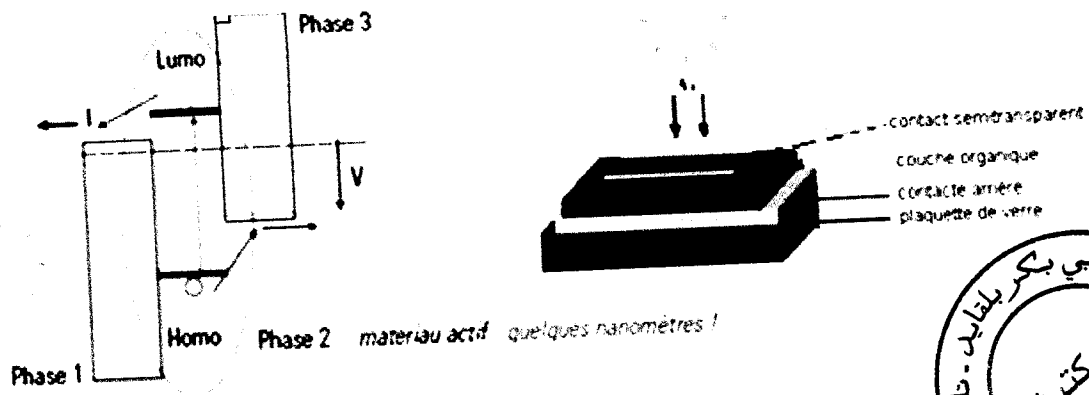


Figure 9 : Photovoltaïque moléculaire

En l'absence de séparation, les paires électron-trous peuvent se recombiner en émettant des photons de la longueur d'onde correspondante (fluorescence, luminescence, existant aussi dans la nature) plutôt qu'en créant de la chaleur, sauf si elles peuvent être séparées et transportées vers le circuit extérieur grâce à deux phases adjacentes.

Une cellule photovoltaïque organique comprend alors une couche active organique, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

La majorité des semi-conducteurs organiques ont un gap supérieur à 1,8 eV (contre 1,12 eV pour le silicium monocristallin) qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale d'environ 680 nm.

Avantage : coût de revient très faible (faible épaisseur de l'ordre de 100 nm), fort taux d'absorption ($\approx 10^5 \text{cm}^{-1}$), moins fragiles, flexible

Inconvénient : durée de vie fort courte, rendements très faibles (moins de 5 % en laboratoire) du fait des capacités réduites de transport dans les couches.

433 Cellules solaires hybrides à colorants (à bandes intermédiaires)

Le semi-conducteur classique remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes. Pour que ces deux processus soient efficaces, les cellules doivent être constituées de

matériaux de haute pureté [1]. Leur fabrication est par conséquent onéreuse, ce qui limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle.

Les cellules solaires hybrides sont fabriquées à partir d'un mélange de polymère organique et de nanoparticules inorganiques. Ces cellules solaires très différentes des cellules traditionnelles en silicium peuvent être produites en masse et à faible coût en étant imprimées sur du plastique par rouleaux d'impression (roll-t-roll).

Les cellules hybrides fonctionnent selon un autre principe, qui différencie les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques. Elles offrent, par leur simplicité de fabrication, l'espoir d'une réduction significative du prix de l'électricité solaire. En effet, le concept de ces cellules, basé sur l'association de la matière organique et inorganique, est de réaliser l'absorption des photons dans une couche ultramince afin de provoquer la formation de paires. Lorsque cette couche est placée entre deux phases adaptées, plutôt que de se recombiner avec dégagement de chaleur ou de luminescence, la paire électron-trou est dissociée, l'électron et le trou étant transférés dans les phases adjacentes en conservant une grande partie de la différence de potentiel entre les deux niveaux d'origine. Les phases adjacentes servent alors à transporter les charges vers les contacts extérieurs avec génération d'énergie électrique.

L'option la plus avancée à ce jour est la cellule à colorant de Grätzel. Les molécules de colorants organiques sont greffées à la surface d'un solide nanocristallin transparent et poreux, l'oxyde de titane TiO_2 (1), et forment une monocouche.

Sous l'effet de la lumière, les électrons excités passent au niveau LUMO dans l'électrode transparente de TiO_2 . Les trous restant au niveau HOMO sont ensuite transférés à l'électrode de SnO_2 (figure 9) via un électrolyte contenant

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

des ions iodures, qui servent de médiateurs redox. Dans ce concept, ce sont les molécules de colorants qui jouent le rôle photo actif.

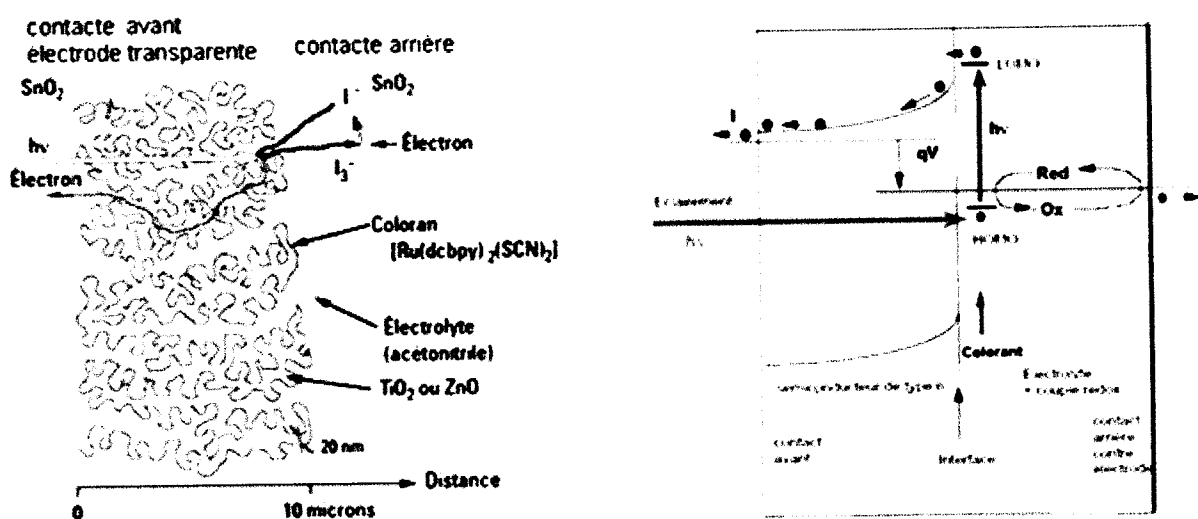


Figure 10 : Principe de fonctionnement d'une cellule à colorants (Cellule Grätzel [3])

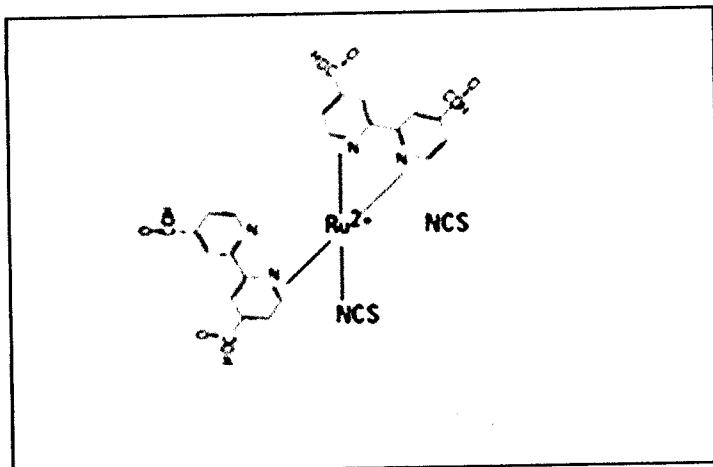
L'absorption de la lumière par une couche mono-moléculaire de colorant est toutefois très faible. Pour compenser l'absorption faible d'une monocouche, l'idée a été de multiplier la surface interne en utilisant un solide poreux de très haute rugosité.

Un rendement photovoltaïque appréciable ne peut être ainsi obtenu au moyen d'une surface de semi-conducteur plane, mais uniquement par l'emploi d'un film nano structuré poreux de très haute rugosité. Ce film est constitué par l'assemblage de grains d'une dizaine de nanomètres (soit un millionième de centimètre) de diamètre et constitue une sorte d'éponge. La couche nano cristalline de TiO_2 ou couche méso poreuse du dioxyde de titane est déposée sur un verre conducteur. Chaque grain constitue un nano-cristal. Le colorant chargé de convertir les photons lumineux en électrons est adsorbé à la surface de chaque grain. En pénétrant ce matériau extrêmement poreux, la lumière traverse des centaines de couches mono-moléculaires du colorant. Le taux d'absorption est considérable.

Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

Cette cellule solaire est ainsi constituée d'un oxyde poreux, un colorant et un électrolyte.

Des rendements de près de 11 % ont été obtenus avec une molécule à base de ruthénium (2). Le greffage à la surface est assuré par les groupements carboxyliques.



Des recherches sont consacrées à la compréhension de ces cellules et leur amélioration en jouant sur les molécules de colorants, l'électrolyte...

(1) Le TiO_2 est un matériau semi conducteur bon marché et largement répandu comme pigment blanc en peinture ou en papeterie. Son absence de toxicité autorise son emploi comme abrasif des pâtes dentifrices ou pour d'autres applications cosmétiques. La production de films nano structurés sur substrat de verre conducteur est réalisée par une méthode standard de sérigraphie d'une suspension colloïdale obtenue par procédure sol-gel suivie d'une cuisson à 450°C qui soude les particules entre elles et assure la cohésion de l'ensemble. La taille manométrique des particules (10-30 nm) confère au film un facteur de rugosité d'environ 100 par micron d'épaisseur. Ainsi, une couche de 10 micromètre nano structurée présente une surface interne équivalant à mille fois celle d'un film compact lisse. Cependant le TiO_2 n'absorbe que la lumière ultraviolette et est donc utilisé avec un colorant pour rentabiliser la lumière visible abondante dans le spectre solaire.

(2) Le colorant $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2$ est un composé Complexe pourvu de qualité exceptionnelle (meilleur sensibilisateur photovoltaïque) a permis d'obtenir d'excellent rendements de conversion de la lumière en électricité ,en raison de la

largeur de son spectre d'absorption et sa remarquable capacité à injecter des électrons dans le TiO₂.

44 Cas particulier des photons bleus

Les très énergétiques photons bleus ne sont pas entièrement captés par les panneaux photovoltaïques classiques. Les photons non absorbés sont alors réfléchis et une partie de l'énergie solaire est « perdue » en chaleur.

Des chercheurs de l'université de Cambridge ont réussi à augmenter le rendement d'une cellule solaire hybride en récupérant efficacement l'énergie des photons bleus jusque là peu exploités. Ils ont réussi à créer une cellule solaire hybride capable de générer deux électrons à partir d'un photon bleu. Les très énergétiques photons bleus deviennent ainsi exploitables en fournissant un rendement supérieur aux photons rouges qui sont plus faciles à transformer en électricité mais qui ne génèrent qu'un électron pour un photon.

Pour cela, ils ont ajouté un semi-conducteur organique le pentacène pour la fabrication de leur cellule photovoltaïque. La cellule solaire hybride ainsi créée est capable d'absorber à la fois la lumière rouge et la lumière bleue, portant ainsi le rendement maximum théorique à 44%.

Ces deux dernière filières organiques et hybrides, en dépit de leurs différences, reposent en fait sur les mêmes disciplines de base et donc sur la même communauté scientifique : la chimie, l'électronique et la photonique des nanomatériaux.

Ainsi, le photovoltaïque quitte la physique classique des semi-conducteurs pour exploiter les possibilités de la chimie organique et bio-organique, les processus biomimétiques, les milieux interpénétrés et nano structurés

Les nano structures thématique de notre mémoire (voir dernier chapitre)



Chapitre II : Conversion Photovoltaïque

Conclusion :

Le monde de la conversion photovoltaïque, aussi bien au niveau de la recherche qu'au niveau de l'industrie connaît depuis quelques années une mutation profonde associée à l'intérêt croissant pour l'énergie photovoltaïque.

De façon intéressante et exemplaire, les possibilités d'innovation sont très grandes, portées par le bouillonnement des recherches en vue de d'améliorer les filières existantes, d'en consolider de nouvelles et de préparer les prochaines ruptures, notamment en matière de matériaux et de rendements.

Celles-ci associent des chercheurs de tous horizons sur des bases pluridisciplinaires contrairement à la situation précédente dans un contexte dynamique industriel, ce qui constitue un creuset pour de nouvelles avancées.

Un élément clé est la capacité de la conversion photovoltaïque de contribuer de façon importante à l'approvisionnement énergétique dans le futur, et le plus tôt sera le mieux.



Chapitre III

RENDEMENT DES CELLULES SOLAIRES



1 Introduction

L'énergie photovoltaïque convertit directement l'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais de modules photovoltaïques composés de cellules solaires (photopiles).

Comme tous les procédés réelles de conversion énergétique, le photovoltaïque fonctionne avec des pertes donc un rendement. D'ailleurs même le rendement de Carnot (thermodynamique) calculé pour ce type de conversion (en supposant le soleil comme source chaude ($\approx 6000^{\circ}\text{K}$) et la terre comme source froide ($\approx 300^{\circ}\text{K}$) est de l'ordre 85 %.

L'utilisation de matériaux et concepts récents aboutissent à des valeurs très éloignées de cette limite thermodynamique.

Dès 1980, il a été montré que le rendement théorique d'une photodiode au silicium cristallin pouvait atteindre 27% [27]

L'amélioration d'un rendement nécessite ainsi l'évaluation des causes c'est à dire des pertes conséquentes de la conversion.

2 Etat de l'art du rendement photovoltaïque

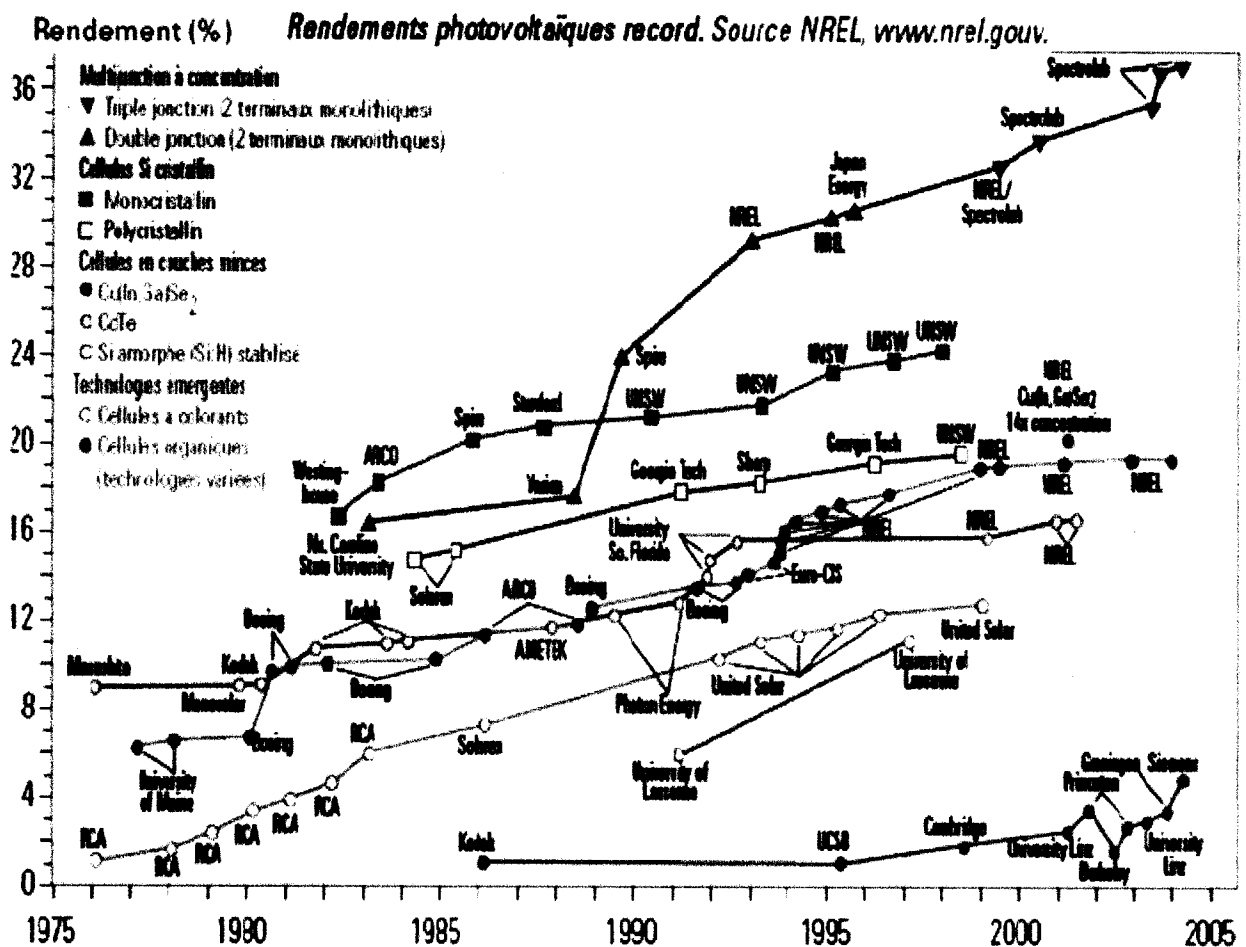
L'état de l'art en termes de rendement moyen des cellules (laboratoire) et des modules (industrie) est présenté dans le tableau suivant, sachant que les durées de vie de l'inorganique sont de l'ordre de 20-25 ans et que celles des filières organique/hybride sont à ce jour encore très limitées :



Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

	Niveau théorique	Laboratoire	Industrie 2009	Industrie 2026
Si mono-c	30%	25%	14-21%	25%
Si multi-c	30%	20%	13-15%	20%
Si amorphe	22%	10%	6-9%	13%
CIGS	30%	20%	10-12%	18%
CdTe	30%	17%	8-10%	15%
AsGa simple	30%	29%	19%	?
AsGa tandem	49%	41%	38-39%	48%
PV hybride	30%	11%	?	15%
PV organique	30%	7%	4%	10%

La figure suivante montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles.



On y trouve les cellules au silicium monocristallin et polycristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules au diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), au tellure de cadmium (CdTe), mais aussi les cellules à base de composés appelés



III-V (par référence à la classification périodique) du type GaAs et InP, qui appartiennent à la catégorie des cellules à multijonctions.

À coté de ces filières bien établies, sont apparues de nouvelles filières, basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, qui n'en sont donc qu'à leurs balbutiements.

Les filières Si, CIS et CdTe sont actuellement les seules utilisées de façon importante.

3 Propriétés des matériaux photovoltaïques

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif utilisé dans les cellules solaires doit absorber la plus grande partie possible du spectre de la lumière solaire.

Les deux paramètres essentiels qui représentent cette exigence physique, sont la valeur du coefficient d'absorption (α) qui détermine la quantité de longueur lumineuse de pénétration « utile » dans le matériau et la valeur du gap (E_g), qui représente la largeur du spectre solaire effectivement absorbé.

La majorité des semi-conducteurs organiques ont un gap supérieur à 1,8 eV (contre 1,12 eV pour le silicium monocristallin) qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale d'environ 680 nm. Les semi-conducteurs organiques présentent généralement un fort coefficient d'absorption (10^5 cm^{-1}) qui permet d'absorber la quasi-totalité de la lumière incidente sur des faibles épaisseurs, typiquement de l'ordre de 100 nm.

De manière plus globale, pour étudier un rendement, c'est-à-dire la quantité d'énergie récupérée par rapport à la quantité d'énergie reçue, il faut considérer l'ensemble de la cellule pour déterminer son efficacité.



4 Caractéristiques des cellules photovoltaïques

Dans le cas de matériaux semi-conducteur couramment employé, l'effet photovoltaïque est à la fois une création d'un photo courant et d'une tension qui auto-polarise la diode en direct : on a génération d'une puissance électrique.

En effet, en circuit ouvert, la photo génération de porteurs entraîne une augmentation du nombre d'électrons du côté n de la jonction et de trous du côté p. La séparation de ces charges induit un champ électrique opposé à celui déjà existant à la jonction.

Un nouvel équilibre est obtenu pour lequel une tension existe entre les sorties de la cellule au circuit extérieur. C'est la tension de circuit ouvert V_{oc} , ($I = 0$). C'est aussi la tension maximale obtenue par la cellule solaire, permettant d'évaluer le nombre de recombinaisons dans la structure (plus V_{oc} est faible, plus il y a de recombinaisons).

Un autre paramètre important de la cellule est le courant de court-circuit I_{cc} . C'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et correspond idéalement au courant

Photo-généré.

La caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire est représenté dans la figure 1 a.

L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe $I(V)$ de la diode vers les courants inverses. Puisque la photodiode est considérée comme un générateur, la convention est d'inverser l'axe des courants, comme illustré par la Figure 1 b.



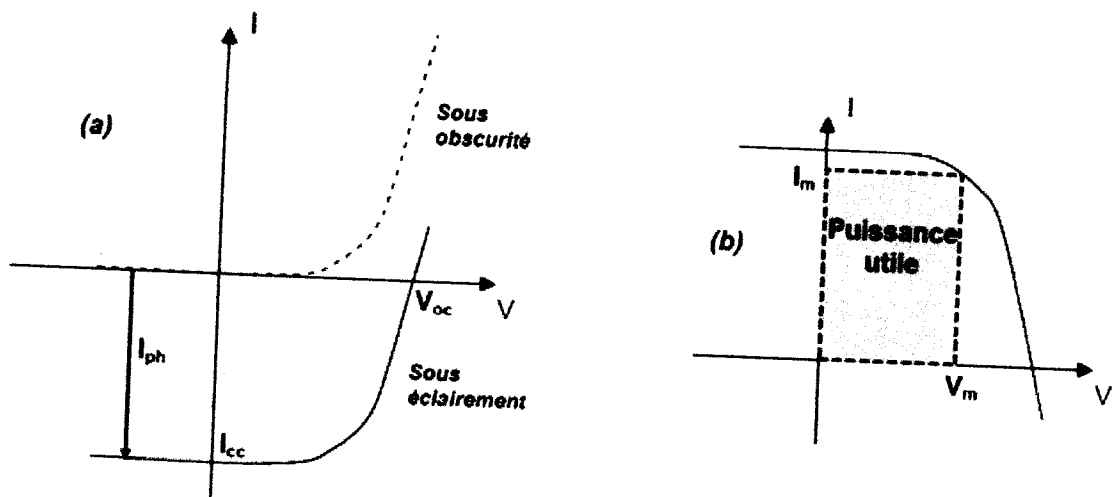


Figure1 : (a) Caractéristique courant tension d'une cellule photovoltaïque
 (b) Représentation conventionnelle de la courbe I(V)

Le maximum de puissance disponible P_{max} ou puissance utile délivrée par la cellule est défini par le produit de la tension V_m et du courant I_m .

On définit un facteur de forme FF (qui traduit les pertes électriques par effet joule), ou facteur de remplissage qui détermine la qualité électrique de la cellule

$$\text{par : } FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{co}} \dots\dots\dots (eq1)$$

Graphiquement, la puissance maximale produite par une cellule solaire en fonctionnement est obtenue pour un point particulier de la caractéristique courant-tension, appelé point de fonctionnement, figure 2. Et c'est la valeur de l'impédance de la charge aux bornes de la cellule détermine le point de fonctionnement. Il est donc essentiel de choisir une charge telle que la puissance délivrée soit maximale.



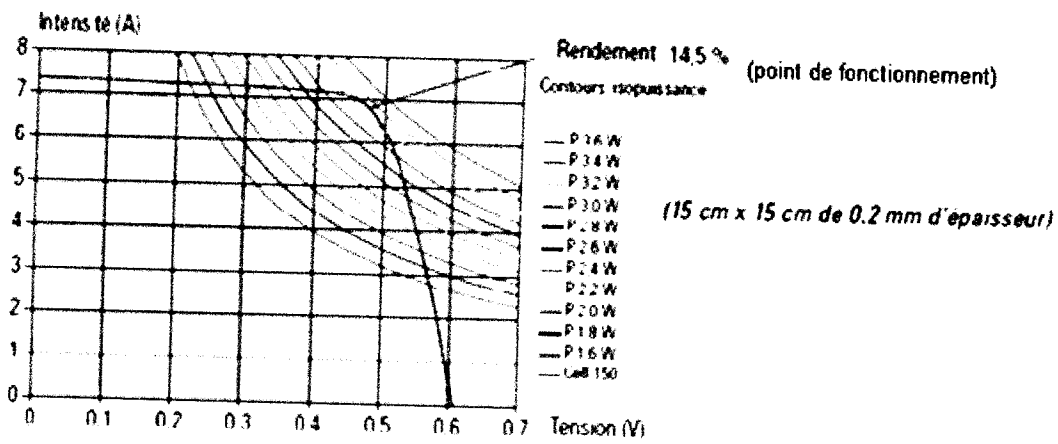


Figure2 : Caractéristique courant tension d'une cellule solaire commerciale au silicium polycristallin (Photowatt International S.A)

Le rendement, facteur prépondérant qui détermine l'efficacité d'une cellule photovoltaïque, est défini par le rapport de la puissance fournie ou utile sur la puissance incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{\text{Puissance électrique disponible aux bornes de la cellule}}{\text{Puissance lumineuse incidente reçue par la cellule}} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}}$$

Avec Puissance électrique = $P_{in} - \text{Pertes}$ eq2)

Remarque : pour une comparaison objective du rendement des cellules solaires, la puissance incidente doit être prise comme identique, par convention sous AM 1.5 et à 25°C.

Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête (Wc) correspondant à la puissance nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans les conditions d'ensoleillement standard (AM1.5).

5 Localisation des pertes

Les principaux facteurs de pertes remarquables sont les suivants :

51 Pertes dues au gap

511 Absorption incomplète des photons

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$), donc d'énergie inférieure à E_g , ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus, figure 3a.

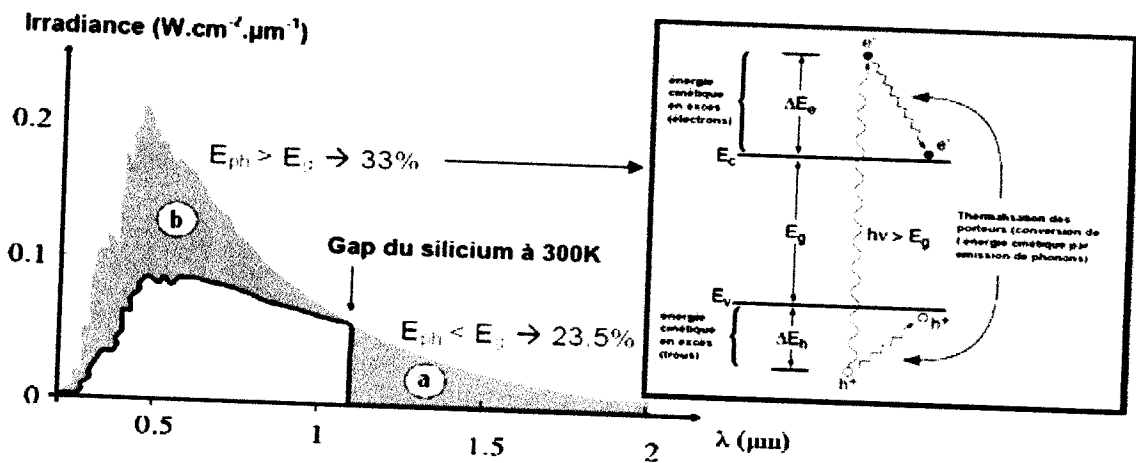


Figure 3: Exploitation du spectre solaire par une photopile

La zone(a) correspond à l'énergie perdue des photons non absorbés parce qu'ils n'ont pas assez énergie. Les pertes conséquentes dans cette zone, sous un éclaircissement de AM1.5 sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium [11], elles peuvent être plus élevée si le matériau n'a pas une épaisseur suffisante ou ce qui revient au même si son coefficient d'absorption est trop faible.

512 Excès d'énergie par rapport au gap

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation), zone(b) de la figure 3b.



Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

Sous un éclairage de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [7]. Cette limitation est due aux pertes par thermalisation où la paire photo générée perd très rapidement la partie de son énergie supérieure à celle de la bande interdite.

Parmi les approches pour réduire ces pertes, citons la meilleure exploitation du spectre solaire au composant photovoltaïque en insérant à l'avant et/ou à l'arrière de la cellule conventionnelle une couche de conversion générant - idéalement - plus d'une charge par photon incident, respectivement de grande énergie (down-conversion) ou de faible énergie (up-conversion).

Le développement récent des nanomatériaux pourrait permet de nouvelles opportunités pour réaliser ces couches de conversion afin d'absorber et convertir plus efficacement le rayonnement solaire dans une cellule au silicium.

En réalité, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie des porteurs minoritaires.

Le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photo générés représente le rendement de collecte.

Ces recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans ce mémoire.

52 Pertes Optiques

Les pertes optiques sont conséquentes de deux phénomènes :

521 Réflexion par la surface

Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface (non métallique) de la cellule.

Les pertes par réflexion peuvent être minimisées par des traitements de surface convenables : tel que une texturisation, puis une couche antireflet (CAR) ou les deux à la fois.

Ainsi on peut ramener le coefficient de réflexion naturel du Silicium de 30 % à seulement 3 ou 4 %.

Texturisation

La texturisation développe en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 μm), permettant des réflexions multiples, Figure 4.

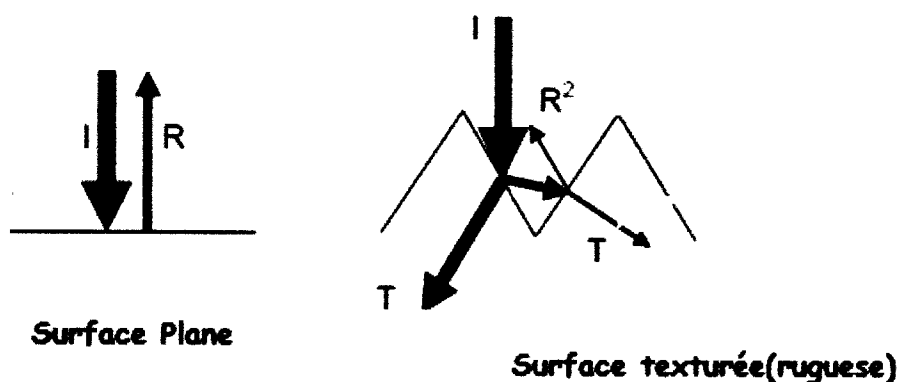


Figure 4 : Schéma Comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée.

I : intensité lumineuse incidente

R : Coefficient de réflexion

T : Coefficient de transmission

La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des matériaux photovoltaïques, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. Par exemple, un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la cellule est réfléchi sur la face d'une « pyramide » adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de R à R^2 . De plus le rayon transmis dans la

Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

cellule l'est avec un angle de réfraction différent de 0° , augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée. Enfin, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule.

Parmi les différentes méthodes de texturisation, les attaques chimiques sont particulièrement utilisées dans l'industrie photovoltaïque basée sur le silicium [100, 111].

Couche antireflet

C'est un moyen qui exploite les phénomènes d'interférences par division d'amplitude conséquent de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur d'indice n_0 et le substrat (silicium) d'indice n_{Si} .

La figure 5 représente, selon le choix de l'indice de réfraction n_c et de l'épaisseur d_c de la couche mince, les cas limites des interférences destructives ou constructives à la réflexion [6].

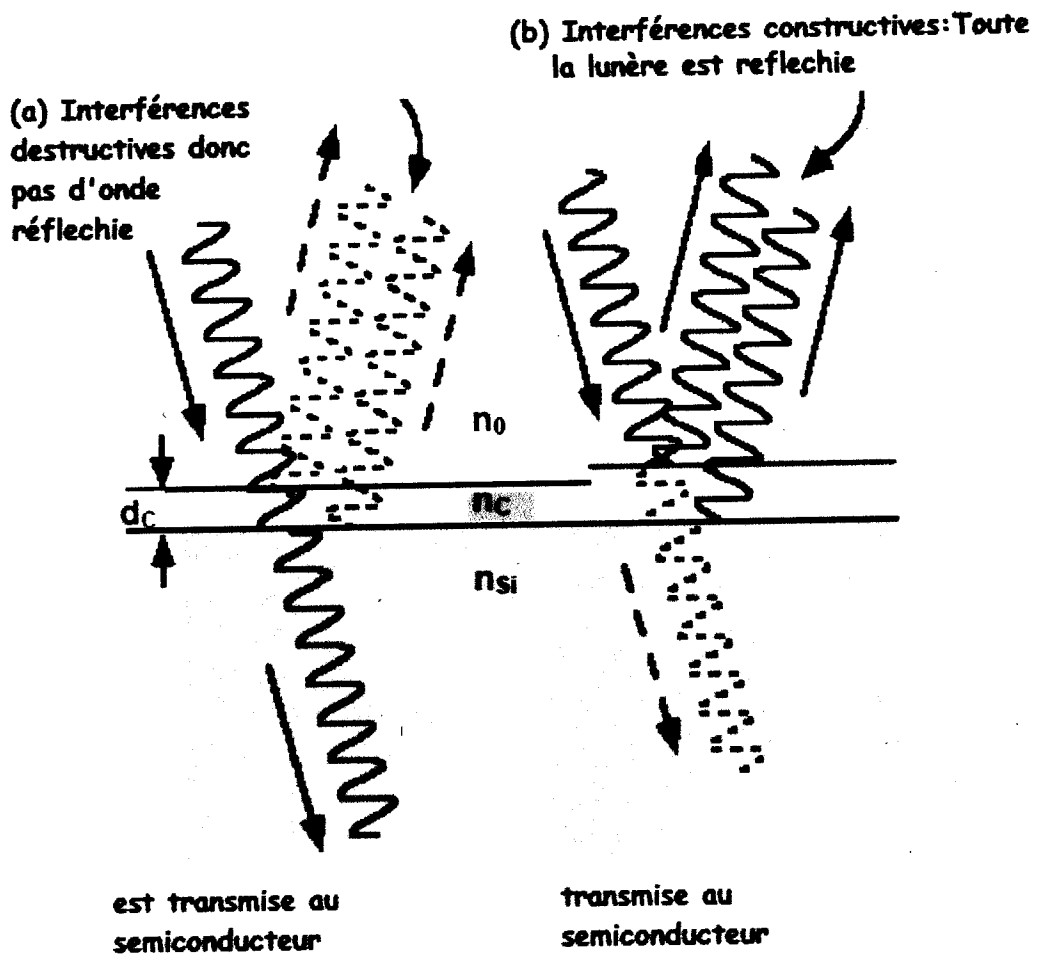


Figure 5 : Phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis

La couche mince (antireflet) élimine la réflexion pour une longueur d'onde donnée. En photovoltaïques, l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche antireflet sont choisis de manière à minimiser la réflexion à la longueur d'onde de 600 nm qui correspond maximum d'émission du soleil permet une pénétration acceptable des photons à l'intérieur du silicium. Dans ce cas, l'air étant milieu extérieur, on obtient des valeurs optimales de l'indice de réfraction et de l'épaisseur égales à $n_c = 2$ et $d_c = 75$ nm [5].

La face avant du module est généralement en verre car ce matériau est à la fois peu coûteux, rigide, stable, hautement transparent aux longueurs d'ondes utiles,

impermeable à l'eau et aux gaz et possède de bonnes propriétés « d'auto-nettoyage » (pluie, vent...).

La figure 6 représente l'allure des courbes comparatives de réflectivité obtenues avec une CAR optimisée présentent un minimum de réflexion à la longueur d'onde 600 nm [6].

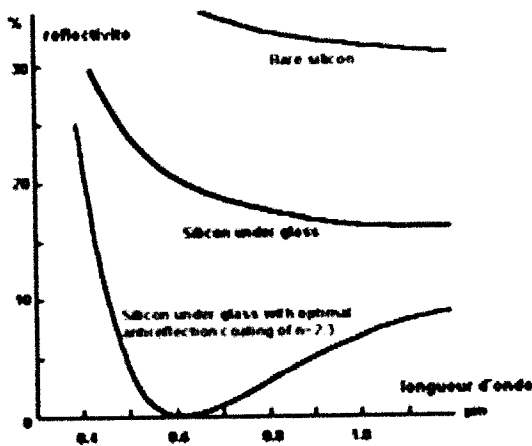


Figure 6 : Comparaison de la réflectivité du silicium nu, encapsulé et encapsulé avec une CAR optimisée

Parmi les matériaux utilisés, le dioxyde de titane (TiO_2) présente des caractéristiques appropriées pour réaliser une couche antireflet et a donc été largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_xH) présente lui les meilleurs propriétés en surface et en volume pour cette application [8].

522 Réflecteur arrière

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant l'énergie suffisante, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule solaire est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. La quantité de lumière absorbée est fonction de la longueur du chemin optique et du coefficient

d'absorption. Le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturisation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons.

Ces techniques de piégeage par réflexion et texturisation sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative le rendement d'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

53 Pertes dus à l'ombrage de la surface active par les grilles de collecte

Les contacts métalliques présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent en partie la surface de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation. Ainsi les pertes de surface active par les grilles de collecte peuvent être réduites à 8 % et même moins si l'on utilise des matériaux hautement conducteurs.

Lorsque l'on parle du rendement théorique d'une photopile, il faut clairement distinguer le rendement théorique du matériau, du rendement théorique du dispositif.

Le rendement final d'une telle photopile serai de 19,2% [28]

54 Pertes dues à la recombinaison des porteurs

La recombinaison est l'opposé de la génération et correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron/trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons.

Ce qui se traduit par un **rendement de collecte** : rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés.

En effet, certains porteurs se recombinent à la surface de la cellule ou dans le volume. Ce phénomène dépend directement de la durée de vie des porteurs



minoritaires qui correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine.

L'étude de la durée de vie n'est pas simple, mais elle nous permet de faire l'évaluation de l'ensemble des mécanismes de recombinaison fondamentaux qui sont la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison SRH (Schokley, Read, Hall) [5], figure 7.

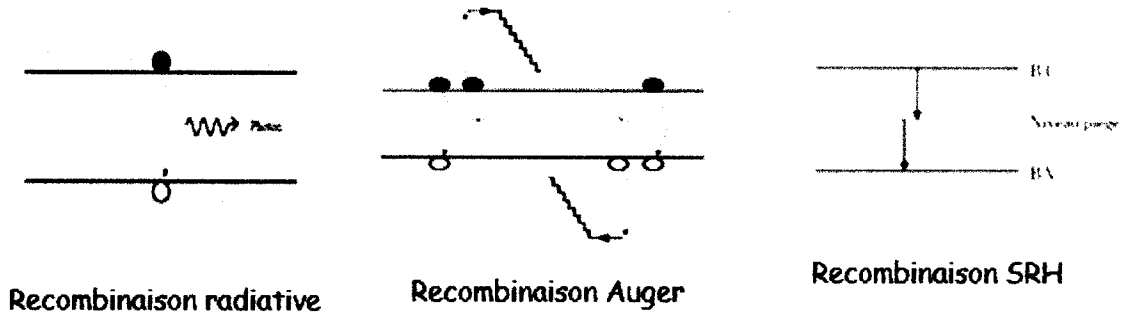


Figure 7 : les différents types de recombinaison

- (1) *Recombinaison radiative* : correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photogénération). Toutefois, le taux de recombinaison radiative au sein du silicium est faible en raison de la nature indirecte de son gap. Ainsi, ce type de recombinaison est négligé devant les autres mécanismes.
- (2) *Recombinaison Auger* : L'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron(a) ou trou (b).
- (3) *Recombinaison SRH* : elles sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes...) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets au sein du gap du matériau. Ces niveaux, appelés pièges qui facilitent la recombinaison des porteurs.

541 Recombinaison de surface

La surface représente une forte discontinuité de la structure cristalline du silicium. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison [10], figure 8.

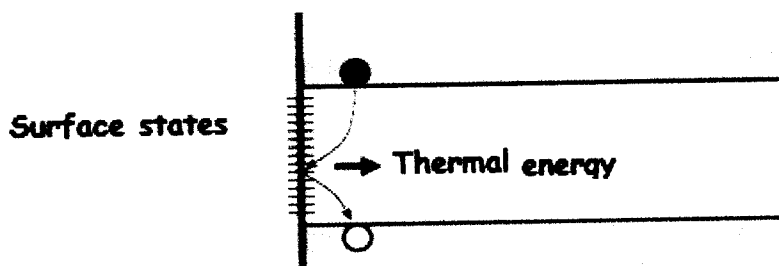


Figure 8 : Mécanisme de recombinaison en Surface

Afin de réduire au mieux le taux de recombinaison (phénomène nuisible), on utilise la technique de passivation. Un moyen largement utilisé pour passiver efficacement les surfaces de silicium est l'oxydation thermique obtenue à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [5]

La technique actuellement utilisée pour réduire le taux de recombinaison sur la face arrière est la « passivation de surface par gradient de dopage : Back Surface Field (BSF) ».

Un BSF consiste en une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Le BSF le plus largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque consiste en une couche d'aluminium déposée sur la face arrière, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage de silicium et d'aluminium.

542 Recombinaison dans le volume

Les phénomènes de recombinaison dans le volume du substrat sont également prédominants.

La passivation des pièges contenus dans le volume du substrat de silicium est nécessaire.

Il existe plusieurs autres techniques développées pour la passivation de surface et de volume. Les plus connues sont le recuit dans une atmosphère riche en hydrogène, l'implantation ionique, l'hydrogénation par plasma et le dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné suivi d'un recuit. L'hydrogène étant électriquement très réactif et peut former des complexes avec quasiment tous les défauts et impuretés du silicium.

D'autres solutions font appel au mécanisme de *Gettering* des impuretés [8], espèces qui dégradent la durée de vie des porteurs minoritaires. Le principe du *Gettering* est de réduire ou d'éliminer les impuretés métalliques en les retirant ou les relocalisant dans des régions électriquement inactives du substrat.

6 Rendement quantique

Le facteur de forme et le rendement (paragraphe 34) sont des paramètres indicateurs des performances globales de la structure, mais ils sont fonction de la longueur d'onde utilisée.

On introduit alors le rendement quantique qui exprime ces relations.

Le rendement quantique externe est le rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents d'une énergie donnée. Si chaque photon d'une longueur d'onde précise génère un porteur de charge effectivement collecté, le rendement quantique vaut l'unité.

Le coefficient d'absorption du silicium varie avec la longueur d'onde du rayonnement. Les photons de faible longueur d'onde sont absorbés près de la surface (vers la zone d'émetteur) alors que ceux de forte longueur d'onde le sont plus en profondeur du dispositif (au niveau de la base).



On peut donc accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, ce paramètre est diminué par plusieurs facteurs : les phénomènes de recombinaison en surface et en volume (paragraphe 354) y jouent une part importante. La réflexion sur la face avant et la faible longueur de diffusion des porteurs ont pour conséquence de diminuer le rendement quantique sur toute la gamme de longueurs d'onde, Figure 9 [6].

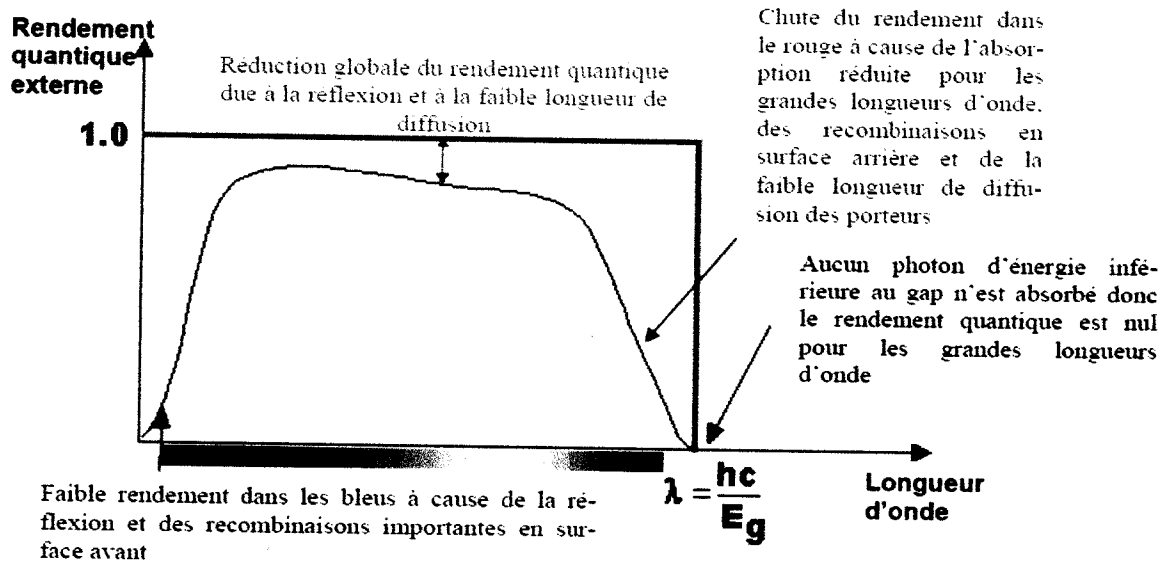


Figure 9 : Rendement quantique externe d'une cellule photovoltaïque

Le paramètre présenté ici tient compte des pertes optiques comme la réflexion ou la transmission à travers la cellule : c'est le rendement quantique externe η_{qe} . Il peut être corrigé des pertes optiques pour donner le rendement quantique interne η_{qi} qui tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaisons en surface et en volume) :

$$\eta_{qi} = \frac{\eta_{qe}}{(1-R)} \dots \dots \dots (eq2)$$

7 Cas de cellules solaires à simple jonction

On a vu que plusieurs pertes limitent le rendement des cellules photovoltaïques.



Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

Il y a ceux intrinsèques au matériau semi-conducteur utilisé et ceux inhérents à l'architecture de la cellule et à ses contacts.

Afin d'avoir une vision simple du fonctionnement photoélectrique, la figure 10 représente les deux types de pertes essentielles dans les cellules solaires à simple jonction (un seul matériau = un seul gap):

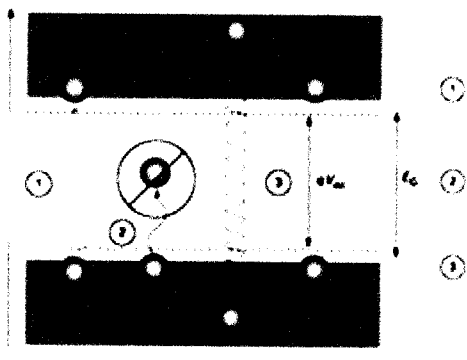


Figure 10 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau

1 absorption de photons d'énergie supérieure à E_g : Création des paires électron-trou = Courant électrique

2 Pertes par non absorption pour les photons d'énergie inférieure à E_g = lumière, photosynthèse

3 Pertes par thermalisation pour les photons d'énergie largement supérieure à E_g = Chaleur

- les photons dont l'énergie est inférieure à E_g (processus 2 de la figure 10) sont totalement perdus pour la conversion ;

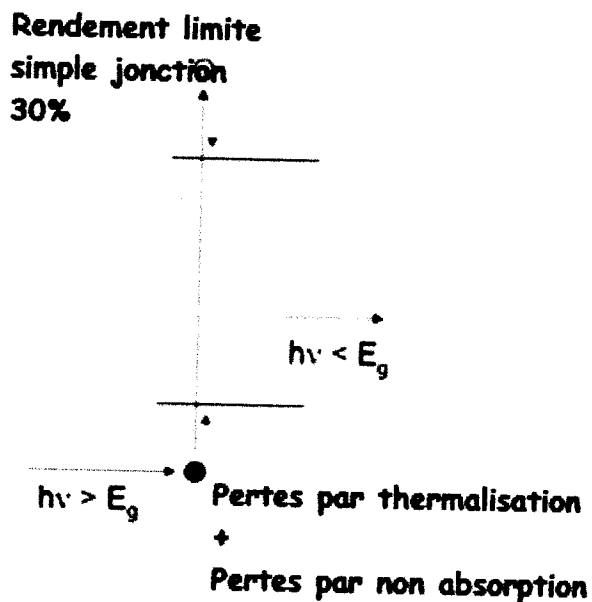
- les photons d'énergie supérieure au gap (processus 3 de la figure 10) transfèrent au mieux la valeur de l'énergie du gap, le reste est cédé au réseau atomique sous forme de chaleur (en des temps très brefs $\approx 10^{-12}$ s).

Par exemple, un photon vert d'une énergie de 2 eV ne va donner au mieux que 1 eV d'énergie électrique dans une cellule au silicium.

En tenant compte uniquement de ces deux considérations, le rendement de conversion théorique limite, établie par Shockley et Queisser en 1961, a été

Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

estimé à 31 % pour une cellule constituée d'un seul matériau semi-conducteur à gap optimum sans concentration du rayonnement solaire. Le rendement de conversion d'énergie des dispositifs réels à base d'un seul matériau semi-conducteur (silicium, germanium, GaAs, CdTe...) atteint 25 % [4].



Ces valeurs de rendements pour des matériaux simples sont très loin de la limite maximum de Carnot de 85 % à laquelle on pourrait prétendre pour un système idéal !

Plusieurs approches développées actuellement cherchent à limiter fortement les pertes et à trouver des processus permettant de collecter l'énergie perdue par des mécanismes spécifiques, optiques ou électriques.

Toutes ces approches peuvent être différenciées par les procédés employés et sont décrits dans le chapitre 4.

8 Quelques découvertes

Rendement de 12% pour du solaire en couches minces

Un panneau photovoltaïque de 4m^2 encapsulé dans du polymère en couches minces fonctionne grâce à la technologie triple-jonction qui consiste à associer des couches de silicium Nano-Cristallin superposées à un substrat d'acier

inoxydable. Il a permis d'atteindre un taux de rendement de 12% (2011, Uni-Solar*) record pour cette technologie photovoltaïque en couches minces. Cette avancée technologique engendrerait une réduction significative des coûts d'installation des panneaux solaires et réduirait également les coûts de production d'électricité solaire de près de 20%. La production commerciale de cette technologie est prévue pour 2012.

* Filiale fabricant de cellules solaires flexibles en couches minces, de Energy Conversion Devices.

Efficacité de conversion de 10% obtenu par une technique de nanomoulage

Le nanomoulage est l'absorption de la lumière du soleil par des cellules solaires capables d'être considérablement améliorées grâce à de nouvelles méthodes d'ingénierie (cf. nanostructure photonique).

Le groupe du professeur Christophe Ballif [29] (PV-LAB - Photovoltaïque et Thin Film Electronics Laboratory - Suisse) a établi un processus qui permet d'une façon précise, de réaliser des nano-échantillons de film d'oxyde de zinc à grande échelle et à faible coût. Ils ont ainsi appliqué ces films d'oxyde de zinc nanomoulés sur des électrodes transparentes qui intègrent au final des cellules solaires en silicium amorphe.

Rendement de 17,6 % pour module en silicium polycristallin

17 02 2011 Le constructeur de systèmes solaires a annoncé avoir mis au point Une nouvelle technologie permet de fabriquer à l'échelle industrielle des cellules solaires hautes performances en silicium polycristallin d'un rendement supérieur à 18 % [SCHOTT Solar Wafer GmbH, 2011, fabricant allemand].



Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

Ces cellules de taille standard de 156 mm de côté, conçus à partir de silicium polycristallin de 180 à 200 μm d'épaisseur, seront intégrées dans la fabrication des modules selon un processus de production optimisé.

Rendement de 17,3% pour une cellule solaire CdTe

Un procédé de fabrication en continu qui transforme une feuille de verre en un module solaire complet a permis de réaliser des cellules solaires photovoltaïques en tellurure de cadmium (CdTe) dont le taux d'efficacité a atteint 17,3% [First Solar, compagnie americaine, 2011].

La feuille de route fixe un objectif de rendements pour ses modules en production compris entre 13,5% et 14,5% d'ici la fin 2014.

Rendements de 8 à 10% pour des cellules solaires organiques

Les cellules solaires photovoltaïques organiques (voir paragraphe 432) sont conçues à base de matériaux recyclables [26].

Le principe de cette conversion est d'utiliser des matériaux fonctionnalisés par des groupements réticulables permettant de figer par traitement chimique, thermique ou photochimique le donneur et l'accepteur dans un réseau, figure 11.

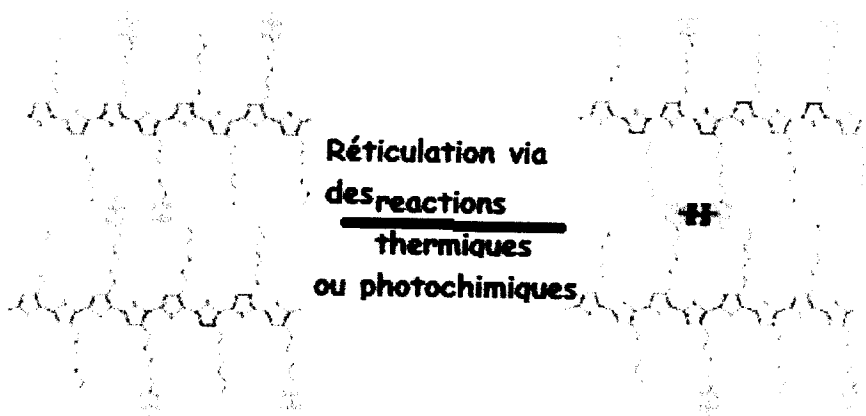


Figure 11 : Représentation schématique de la réticulation via les chaînes latérales du donneur

- La société américaine Konarka Technologies (2010) a fabriqué des cellules photovoltaïques organiques (polymères, dites de 3^{ème} génération) avec un rendement de 8,3%. Ces cellules photovoltaïques polymères sont intégrées dans du plastique transparent et souple et coûtent moins cher à produire que les cellules solaires en silicium (les films photovoltaïques en plastique peuvent être incorporés dans beaucoup de produits pour leur donner des capacités photovoltaïques tel que vitrages solaires, fenêtres photovoltaïques...)
- La société allemande Heliatek (2011) a fabriqué des films photovoltaïques organiques avec oligomères (molécules de petite taille) et non des polymères (molécules de grande taille) en tandem avec 9,8% de conversion de l'énergie solaire en électricité. Cette Technique utilise 2 cellules solaires empilées pour récupérer un plus large spectre de la lumière et ainsi produire plus d'électricité.

Rendement de 45 % pour des cellules à base de matériaux nano structurés

En utilisant des nanostructures (voir prochain chapitre) pour mieux capter et canaliser la lumière, des chercheurs de l'Université de San Diego en Californie, dans le cadre d'un programme Solar America financé par l'U.S. Department of Energy, viennent de créer des cellules photovoltaïques disposant d'un rendement de 45 % dépassant la limite théorique couramment admise des 31 % pour les cellules classiques à jonction p-n.

Extérieurement, ces cellules ressemblent à des cellules photovoltaïques développées en couches minces. Mais leurs capteurs intègrent des nanostructures qui concentrent fortement le rayonnement solaire, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons. De plus, ces capteurs intègrent



Chapitre III : Rendement des Cellules Solaires

aussi des puits quantiques qui augmentent l'absorption des photons les moins énergétiques.

Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de présenter une vue d'ensemble des aspects théoriques et technologiques des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin. Nous nous sommes intéressés aux solutions afin de remédier à ces pertes pour trouver un bon rendement. Ce matériau est utilisé à la fois pour réduire les pertes optiques et celles dues aux recombinaisons en surface et en volume du substrat de silicium. Nous avons afin parler des technologies actuelles qui arrivent à utiliser les hautes ainsi que les faibles énergies, dépassent le rendement maximale donnent un bon rendement.





Chapitre IV

LES NANOSTRUCTURES



1 Introduction

Les cellules photovoltaïques sont généralement à base de silicium et les modules photovoltaïques commerciaux présentent typiquement des rendements de l'ordre de 11 à 15 %.

Les matériaux nano structurés, constitués de couches nanométriques et/ou de nanoparticules utilisés dans le domaine de la conversion photovoltaïque, pourrait permettre d'atteindre des rendements de 50 à 60% [8].

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent de caractères différents de l'échelle macroscopique. A cette échelle, le comportement d'un système ne peut pas être expliqué uniquement par les lois utilisées à l'échelle macroscopique. Les phénomènes de surface prennent le pas sur les propriétés de volume [1].

Ce sont des matériaux obtenus par hétéro structures en juxtaposant des semi-conducteurs à bandes interdites différentes. Cette juxtaposition permet de confiner des charges injectées (électrons et trous) dans les couches actives semi-conductrices des composants. Et c'est l'effet de confinement qui modifie drastiquement les propriétés physiques du semi-conducteur.

Le but de ce chapitre est d'étudier ces nouveaux concepts de matériaux nanostructurés pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques, avec la perspective de dépasser le rendement d'une cellule à une seule jonction.

2 Particularités physiques des nano cristaux

Les matériaux nano structurés sont synthétisés artificiellement par une large variété de méthodes physiques, chimiques et mécaniques et peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité.

La caractéristique commune des matériaux nano structurés est la variation à l'échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm) d'au moins un



des paramètres microstructuraux (dimension, taille des grains, composition chimique, densité atomique, orientation cristallographique).

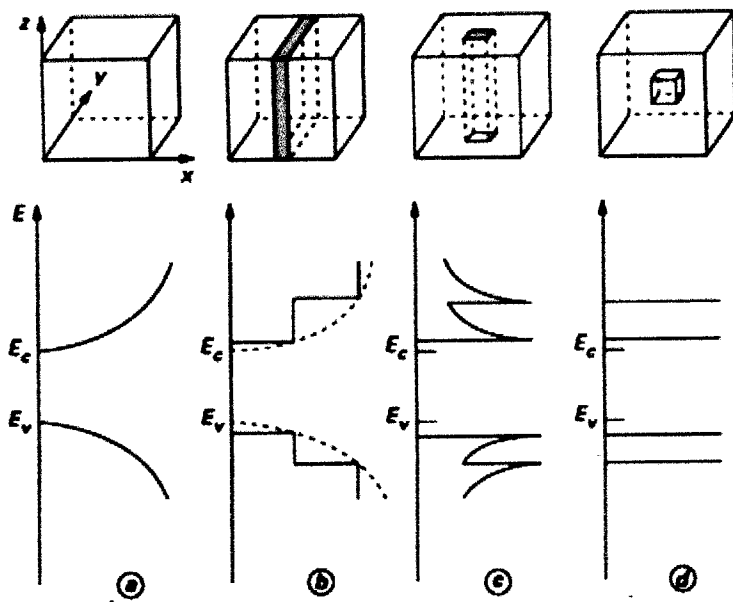
Les dimensions recherchées dans les matériaux nano structurés sont de l'ordre de 100 nm donc inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible (380 - 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques des matériaux. Et c'est justement dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement.

Plus la dimension de ces nano cristaux diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques et celles sous leur forme massive devient important.

Les matériaux nano structurés sont alors classés selon différents critères tel que la dimensionnalité. En effet, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur procure des propriétés particulières telles que le confinement quantique.

En réduisant d'une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils, puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour ces cas sont montrées dans la figure 1 [3].





(a) matériau massif (b) Puits quantique (c) fil quantique (d) boîte quantique

Figure 1 : Densité d'état dans différentes configurations de confinement.

La bande de conduction E_c se divise en sous bandes se chevauchant et deviennent de plus en plus étroite avec le confinement des électrons dans les différentes directions.

Dans les boîtes quantiques par exemple, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications notamment dans le secteur photovoltaïque. Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects, des « atomes artificiels ».

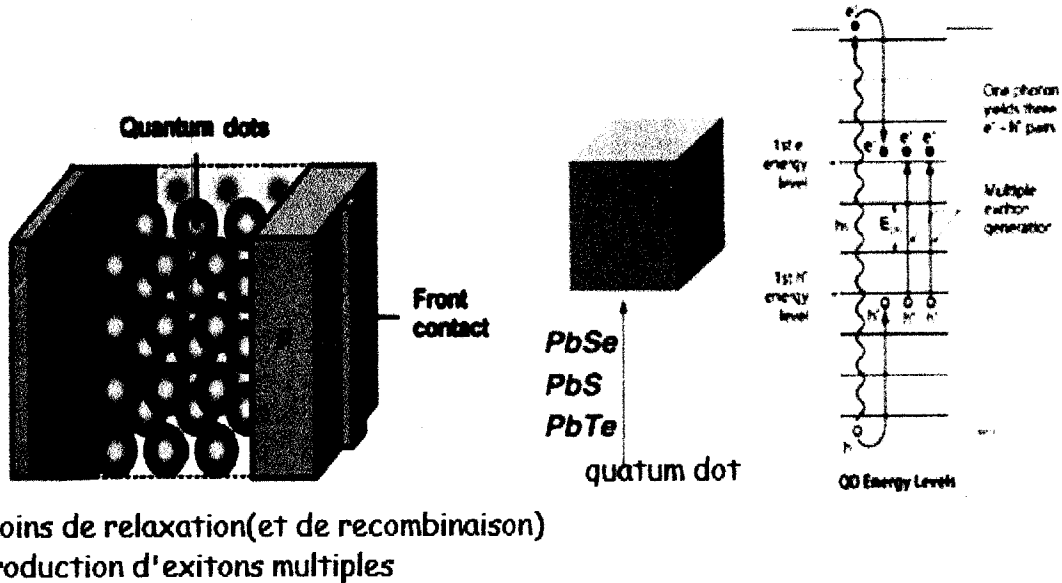
Lorsqu'on parle de confinement possible, il faut préciser aussi le matériau confinant : les boîtes, aussi bien que les fils, et les films doivent être enrobés dans un matériau duquel les électrons ne peuvent s'échapper.

Dans le cas des nano cristaux de semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium ou le sulfure de plomb, l'enrobage est en général une matrice isolante qui n'offre aucun chemin de fuite pour l'électron comme pour le trou dans l'idéal, mis à part par effet tunnel entre deux nanostructures.



Les figures 1c et 1d montrent que la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques induit la discrétisation de l'énergie. La singularité est que, la largeur de la bande interdite E_G peut être modulée en fonction de la taille du nanofil ou nanocristal. Cette propriété peut être exploitée pour absorber et convertir plus de photons et/ou générer plus de porteurs par rapport au matériau massif.

Les matériaux peuvent être structurés sous forme de nanotubes ou nanofils, sous forme de puits ou de boîtes quantiques figure 2.



- Moins de relaxation(et de recombinaison)
- Production d'excitons multiples

Figure 2 : Récupération énergétique des photons Uv avec des boîtes quantiques (D'après Photovoltaïque-B.Equer. Journées optique juin 2009)

Actuellement il existe quatre dispositifs photovoltaïques incorporant ces nanostructures :

à tandem, à bande intermédiaire, à conversion photonique ou à porteurs chauds.

Théoriquement, ces structures sont susceptibles de permettre des rendements de conversion supérieure à 40 % et plus en fonction du type du matériau et de la structure utilisée, car elles permettront une plus grande conversion de photons ou leur multiplication [10].



3 Cellules photovoltaïques à base de matériaux nano structurés

31 Cellules à multi-jonction ou tandem

L'empilement de plusieurs matériaux possédant des gaps décroissants (figure 3) permet de collecter une plus large partie du spectre solaire.

En utilisant par exemple une triple jonction en GaIn / GaInS / Ge, il a été possible d'atteindre un rendement supérieur à 40 % sous une concentration de 240 soleils [12].

Empilement des cellules

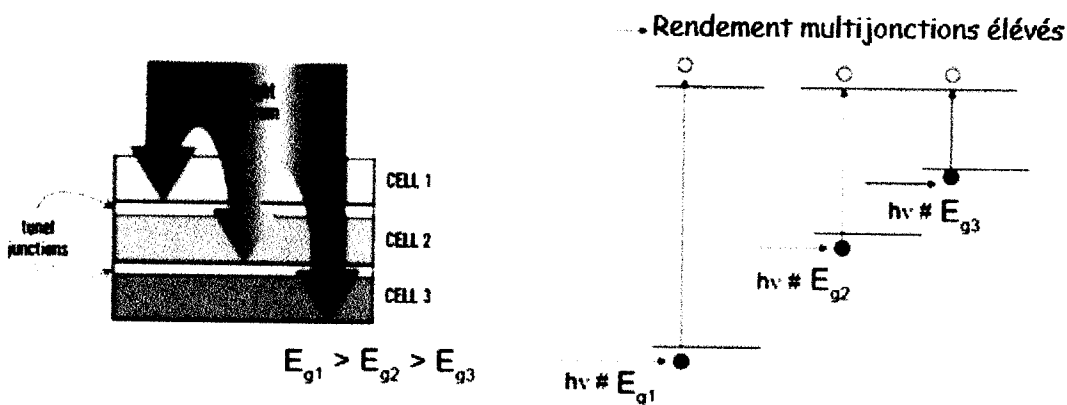


Figure3 : Cellule multi -spectrale

Cependant, compte tenu de leur coût de fabrication, ces cellules ne sont attractives économiquement que dans le cas d'une utilisation sous concentration. L'utilisation de ce concept pour des systèmes moins chers pourrait être la cellule tandem à base de silicium nanocristallin pour tirer avantage du confinement quantique (figure 1a).

L'ingénierie de la bande interdite peut se faire en utilisant des puits quantiques (PQ) ou des boîtes quantiques (BQ) en silicium de différentes dimensions insérés dans des couches de diélectriques tels que SiO_2 , SiN ou SiC, figure 4 [7].



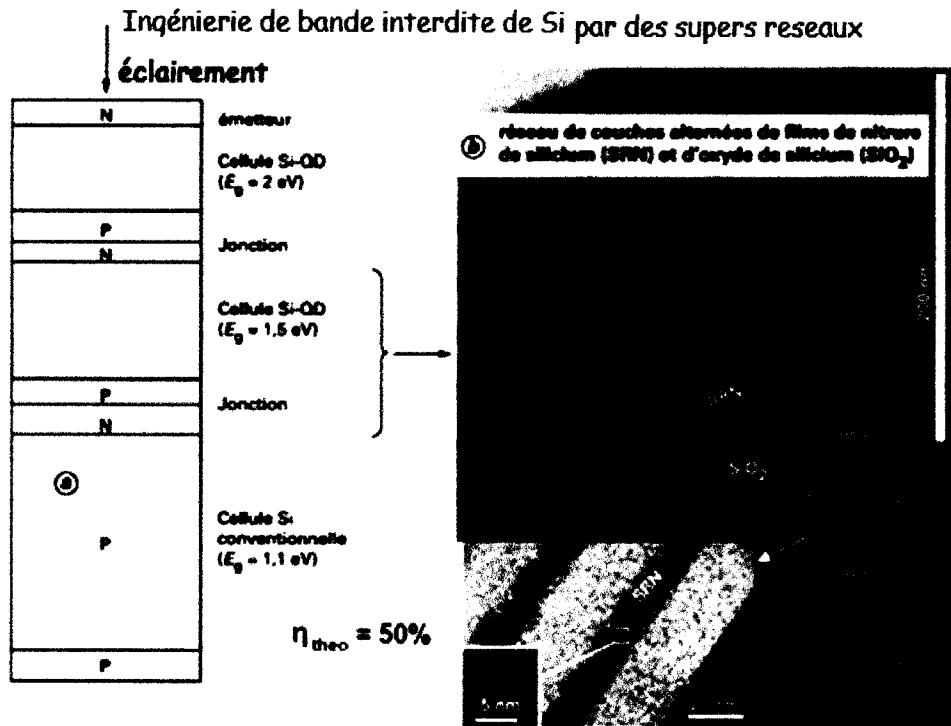


Figure4 : (a) Schéma d'une cellule tandem « tout Silicium »
(b) image obtenue par microscopie électronique

Ce procédé exploite la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction des dimensions de l'objet du fait du confinement quantique. Pour des PQ ou BQ très rapprochés, une vraie mini bande énergétique est formée créant effectivement un matériau à plus grand gap. Par exemple, pour des BQ de 2 nm (PQ de 1 nm), un gap effectif de 1,7 eV peut être obtenu, idéal pour une cellule tandem sur silicium.

Des calculs ont montré que ce type de cellules pourrait fournir des rendements dépassant 50 % dans le cas de trois jonctions, bien supérieurs à la valeur théorique optimale de 31 % pour le silicium massif [13]. Plusieurs études sont encore en cours pour valider le concept et concernent l'ingénierie des procédés (maîtrise de la taille, de la densité, des distances...), la réduction des défauts de structure et la fabrication des cellules.

Elle est cependant difficile à mettre en œuvre technologiquement et est plus réservée aux applications spatiales.

32 Cellules à bande intermédiaire virtuelle

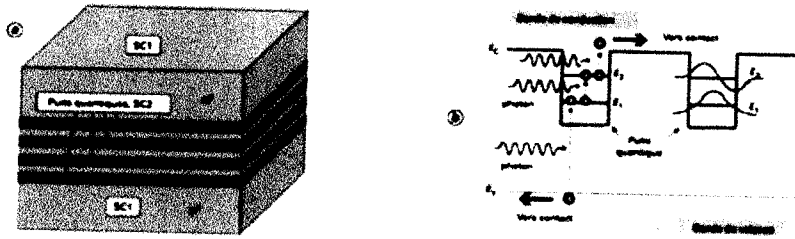
Le but est l'absorption des photons de faible énergie du rayonnement (qui peuvent également générer des paires électrons-trous), en parallèle avec le fonctionnement normal de la cellule à simple gap. On cherche alors à introduire un ou plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ces sous-bandes absorbantes additionnelles peuvent exister sous forme de niveaux d'énergie discrets ou sous forme d'une bande continue semi-métallique, isolée des bandes de conduction et de valence de la cellule principale.

La réalisation de ces cellules à niveaux intermédiaires est par exemple, l'utilisation de multiples puits quantiques. Les puits quantiques étant des couches de quelques nanomètres d'épaisseur d'un matériau à faible énergie de bande interdite dans un matériau à grande énergie de bande interdite.

Un tel composant a le même rendement théorique limite que celui d'une cellule tandem à trois niveaux 63 % sous concentration maximale, 48 % sous 1 soleil [14].

Les figures 5a et 5b montrent respectivement la structure et le schéma du diagramme de bande d'une cellule incluant deux puits quantiques.

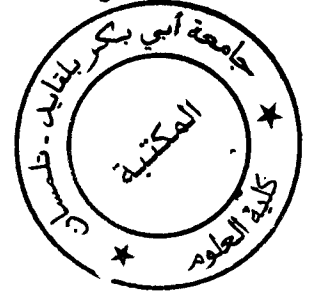




Dans un semiconducteur de grand gap(SC1) est inséré un réseau de semiconducteur d'épaisseur nanométrique et de plus faible gap (SC2). Les épaisseurs ne sont pas à l'échelle.

Les photons de plus faibles énergies que ceux de la bande interdite du SC1 seront absorbés et généreront également des porteurs de charges électrons et trous.

Figure 5 (a) structure d'une cellule solaire à puits quantique
(b) Schéma de son diagramme de bande d'énergie

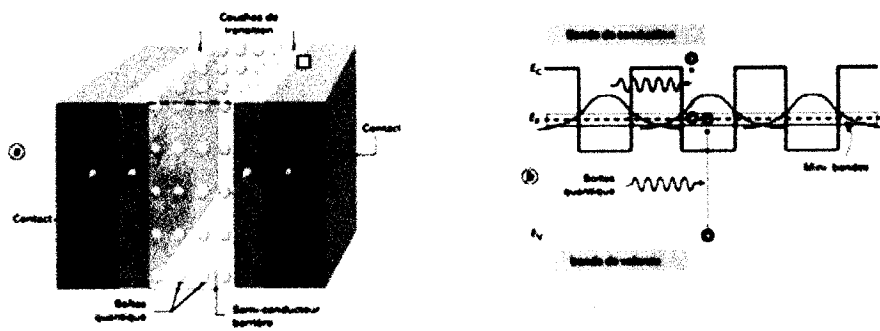


L'absorption de la structure en dessous de l'énergie gap du matériau massif est alors possible donc augmentée.

Plusieurs structures ont été réalisées expérimentalement, en particulier par l'insertion de multicouches nanométriques de semi-conducteurs InGaAs, InAsP ou de InGaAsP séparées par des couches nanométriques de semi-conducteur InP ou GaAs. Cependant, le rendement de ces cellules est très faible en partie à cause de la différence d'accord de maille entre les multicouches qui induit des défauts cristallographiques [14].

Les travaux se sont alors orientés vers le développement de structures photovoltaïques à base de boîtes quantiques figure 6.





Les boîtes quantiques sont suffisamment proches pour que leurs fonctions d'ondes se chevauchent donnant naissance à une bande métallique intermédiaire (BM).

Figure 6 : (a) Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques
(b) Schéma structure de bande en présence de boîtes quantiques

Dans le cas particulier où les boîtes quantiques sont suffisamment proches spatialement les unes des autres, leurs fonctions d'onde respectives se confondent (figure 6a), ce qui donnera naissance à une bande métallique (virtuelle) intermédiaire qui serait à moitié pleine.

Ainsi, des photons de plus faible énergie pourraient facilement être absorbés et donc participer à la création de porteurs supplémentaires, pourvu que la recombinaison (processus inverse de la génération) soit totalement annihilée. Dans ce cas, des rendements dépassant 55 % sont théoriquement possibles (figure 6b), en choisissant correctement la position de l'énergie de la bande intermédiaire, elle-même contrôlée par les propriétés des boîtes quantiques [15]. Les rendements de ces structures sont même bien supérieurs à ceux attendus pour la structure tandem à plusieurs semi-conducteurs de différentes bandes interdites.



33 Cellules à conversion de photons

Le principe de ces cellules est la modification du spectre solaire avant son interaction avec la cellule. La modification du spectre incident par conversion énergétique de photons est intéressante puisqu'aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire mais une simple implémentation de la couche de conversion suffit.

Les photons incidents sont convertis en photons dont l'énergie est effective pour créer plusieurs paires électron-trou.

On recense 3 types de conversions [8]:

- Deux photons infrarouges donnent un photon visible (principe appelé up conversion, figure 7)

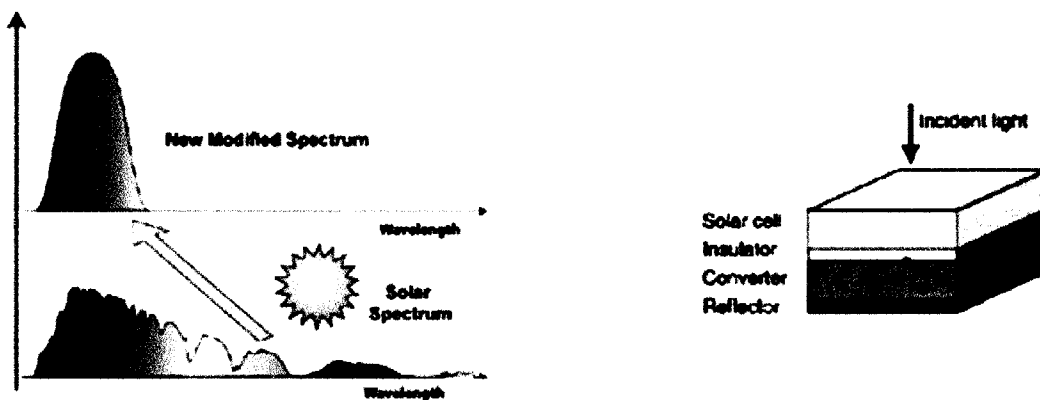


Figure 7 : Ingénierie optique : Up CONVERSION (Source :J.F.Guillemoles IRDEP.Péllé LCAES)

Dans le cas d'un seul photon émis avec une énergie décalée vers le rouge, nous parlerons de déplacement photonique. C'est une conversion assistée par photoluminescence. Ainsi, si la surface de la cellule conventionnelle est recouverte d'une couche qui permet de « convertir » les photons bleus en photons rouges par luminescence via des nano cristaux semi-conducteurs, alors le



rendement de conversion dans la région de forte absorption est augmenté via un décalage de la radiation et/ou une augmentation du photo courant.

- Un photon bleu donne deux photons jaunes (principe appelé down conversion figure 8) :

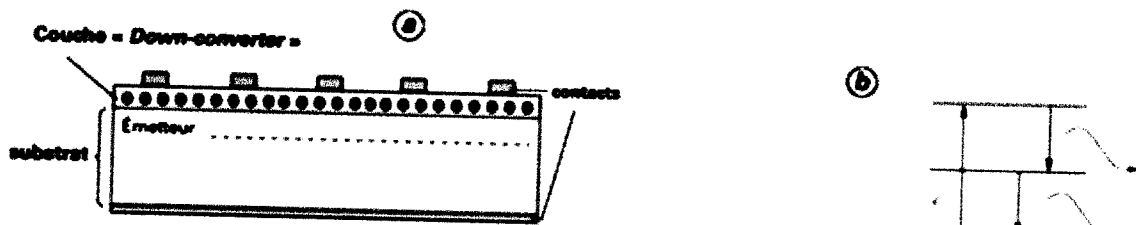


Figure 8 : (a) Schéma de la cellule avec modification du spectre par une couche « Down-Conversion »

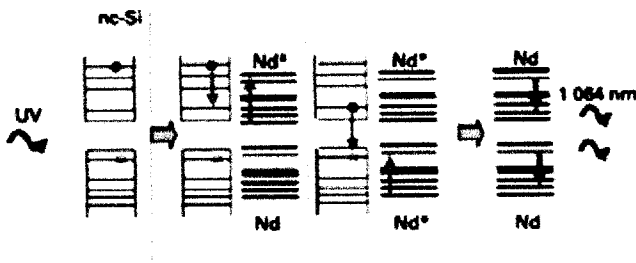
(b) Principe de la « Down-Conversion » pour l'augmentation de la performance des cellules.

En insérant à l'avant de la cellule conventionnelle une couche de conversion, il y a génération de plus d'une charge par photon incident de grande énergie. Les photons résultants ont alors une énergie juste au dessus de la bande interdite du semi-conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement.

Pour les cellules silicium par exemple, la couche de conversion devrait absorber les photons d'énergie supérieure à 2,2 eV. En fait, il faut faire une distinction basée sur le nombre de photons émis.

Dans le cas de deux photons de faible énergie émis, exemple figure 9, le rendement quantique est supérieur à 1 et l'effet attendu sur le rendement de conversion serait plus important.





Création d'excitons haute énergie **transfert d'énergie en deux étapes**

Figure 9 : Concept de Down-Conversion dans le cas d'un système nc-Si dopé Nd (Source :H.Rinnert,UL-Nancy)

Le photon Uv crée un exciton (paire électron-trou) dans le nc-Si ; l'énergie perdue par l'électron dans la bande de conduction est transférée au Nd qui devient excité à son tour ; l'énergie perdue par l'électron de la bande de conduction à la bande valence permet l'excitation d'un autre Nd dans sa Bv ; le retour à l'équilibre des Nd excités se traduit par l'émission de 2 photons de faible énergie.

En pratique, des rendements quantiques élevés (mais encore inférieurs à 1) ont été mis en évidence par des phosphores luminescents. Récemment les recherches se sont orientées vers l'utilisation de verres à base de boîtes quantiques. Ces structures sont des cristaux semi-conducteurs de tailles nanométriques à partir desquels la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par leur taille due au confinement quantique. Ainsi, l'utilisation d'une couche contenant des boîtes quantiques en CdS (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium multicristallin a montré une augmentation du courant de circuit de



$\approx 28\%$ et un rehaussement relatif du rendement de $\approx 6\%$ dans le cas d'un rayonnement AM1.5 diffus [16].

Plus récemment, ce sont des films transparents comprenant des nanocristaux de silicium (ncSi) qui ont été testés comme couche de conversion. Ainsi, des analyses de photoluminescence à température ambiante sur des couches SiO₂ contenant des nanocristaux de silicium obtenues par pulvérisation ont mis en évidence des spectres émettant fortement dans le visible, quand excitées à la lumière UV.

- Génération de plusieurs électrons à partir d'un seul photon (cellules à multi-génération d'excitons figure 10).

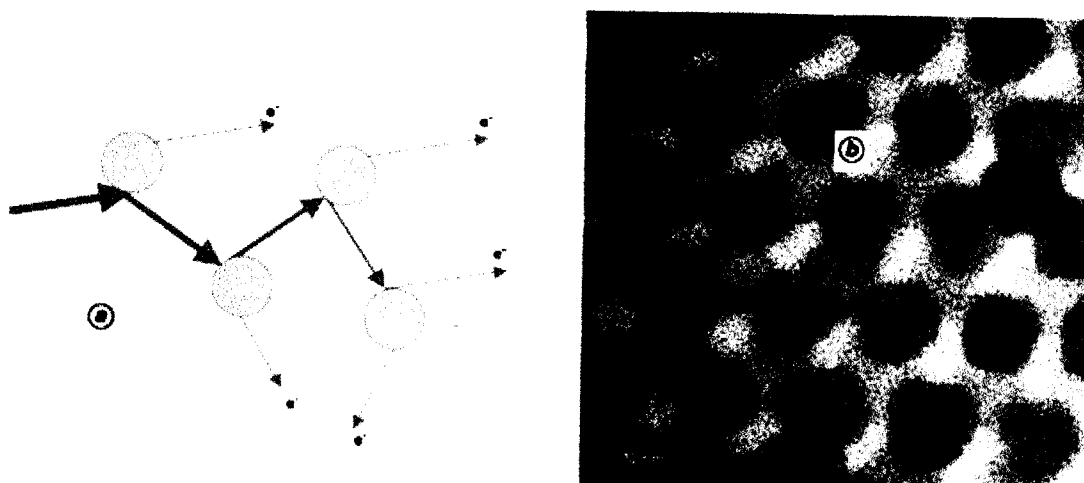


Figure 10 : (a) Concept de multi-génération d'excitons

(b) Image de microscopie d'un réseau d'îlots quantiques de semi-conducteurs PdSe.

Le concept de multi-génération d'excitons est justement basé sur la possibilité d'obtenir plus qu'un exciton (paire électron-trou) à partir d'un seul photon



d'excitation. Ceci a été montré très récemment dans le cas de l'excitation d'une boîte quantique par un photon de grande énergie.

Un photon de très grande énergie va créer un premier exciton. L'énergie qu'il perd lors de sa désexcitation est fournie au système pour générer un autre exciton, qui en se désexcitant fournit son énergie pour créer un exciton ; et ainsi de suite.

Ce procédé a été démontré expérimentalement après excitation par un seul photon dans le cas de boîtes quantiques semi-conductrices telles que PbS, PbSe, PbTe, CdSe ou InAs de quelques nanomètres en taille, avec une génération allant jusqu'à 8 excitons pour certaines [17].

Plus intéressant encore est l'observation de la multi-génération d'excitons pour la première fois avec encore des nanocristaux de silicium. Cette dernière découverte est un pas gigantesque vers la réalisation de cellules photovoltaïques de 3e génération, avec des rendements potentiels de 42 % sous un soleil [18]. En fait, le concept multi génération d'excitons est le seul nouveau concept dont les mécanismes physiques ont été démontrés expérimentalement, même si tout n'a pas encore été compris.

34 Cellules à porteurs chauds

Une autre option pour augmenter le rendement est de permettre l'absorption d'un grand nombre de photons énergétiques et de collecter les porteurs photo générés avant qu'ils ne se thermalisent (... qu'ils ne donnent leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur).

Le concept sous-jacent de ces cellules est de ralentir la vitesse de refroidissement des porteurs photo excités et d'assurer leur collecte, alors qu'ils sont « chauds » (à des niveaux d'énergie élevés). Ceci permettra de générer des grandes tensions de sortie.

Le système fonctionne en fait comme un élément thermoélectrique idéal, c'est l'un des concepts les plus élégants proposés actuellement. En plus d'un matériau absorbant qui ralentit le taux de relaxation des porteurs, une cellule à porteurs chauds doit permettre l'extraction de porteurs du composant vers les contacts qui n'acceptent qu'un domaine d'énergie étroit (contacts à énergie sélective) comme illustré sur la figure 11. C'est là que peuvent intervenir les matériaux nanostructurés comme les puits ou boîtes quantiques qui possèdent une distribution d'énergie discrétisée.

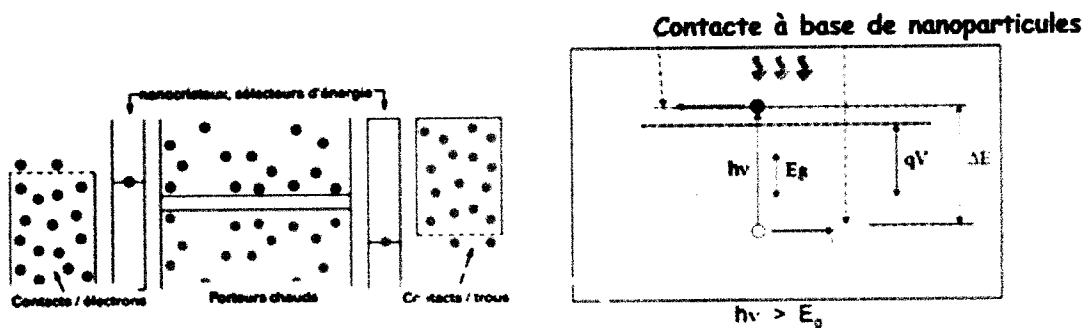


Figure 11: Schéma idéal d'une cellule solaire à porteurs chauds (Source : J.F. Guillemoles CNRS-S-IRDEP)

Le but des cellules à porteurs chauds sont les suivants :

- L'absorption et la retardation des mécanismes de thermalisation par rapport aux taux de recombinaison radiatives ;
- la capacité des contacts à collecter les porteurs chauds sans génération d'entropie.

Concernant les matériaux absorbants, les semi-conducteurs GaN (nitride de gallium) et InN (nitride d'indium) ont pu montrer quelques propriétés quant à la relaxation très lente des porteurs.

Par ailleurs la diminution de la vitesse de refroidissement des porteurs a été observée dans les super-réseaux (composés de multicouches nanométriques comme pour fabriquer les lasers) à base de semi-conducteurs III-V [19]. Il est



apparu que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans certaines nanostructures à un niveau suffisant d'illumination. Les contacts à porteurs chauds peuvent être assurés par des boîtes quantiques car on peut moduler les positions des niveaux d'énergie en fonction de leur taille et de leur forme géométrique.

Si l'on prend en compte la thermalisation des porteurs dans les modèles de cellule à porteur chauds, on obtient des rendements pratiquement atteignables qui pourraient dépasser 50 % sous concentration de lumière dans des matériaux technologiquement accessibles. Cette valeur de rendement correspond à une faisabilité à la limite des possibilités actuelles [20].

Enfin, le rendement de conversion est très sensible à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques meV, car ils introduisent alors une perte thermique par transfert de chaleur.

Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et tout cela prendra du temps avant que les cellules à porteurs chauds ne soient disponibles.

4 Conclusion

Théoriquement, ces structures sont susceptibles de permettre des rendements de conversion supérieure à 40 % et plus en fonction du type du matériau et de la structure utilisée, car elles permettront une plus grande conversion de photons ou leur multiplication.

Les cellules solaires nano structurées offrent donc a priori, pour la conversion photovoltaïque, plusieurs avantages :

- la possibilité de dépasser le rendement d'une cellule à une seule jonction, en implémentant de nouveaux concepts ;
- la possibilité de détourner les limitations pratiques dans les cellules existantes, par exemple, en modifiant les propriétés de la structure absorbante par



l'incorporation de nanostructures permettant de réduire les contraintes liées à l'accord des mailles cristallines ;

- le potentiel de fabrication de cellules à faible coût utilisant des nanostructures auto-assemblées.

Les utilisations potentielles multiples de ces nanostructures montrent le grand intérêt suscité par ces approches, puisqu'elles pourraient être capables d'améliorer la technologie actuelle, en augmentant substantiellement le rendement de conversion et/ou en réduisant le coût du watt produit.

En dépit de ces défis scientifiques et technologiques et des nombreux concepts et options pour les cellules solaires nano structurées, il sera important d'examiner les approches qui pourraient amener une contribution pratique à court et moyen terme et d'identifier les facteurs clés de réussite de certaines de ces approches pour atteindre un haut rendement et/ou obtenir un faible coût de l'électricité photovoltaïque.

En fait, grâce au développement des nanotechnologies, la réalisation de certaines structures est maintenant possible mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue encore un objectif tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement.





Conclusion générale

Conclusion Générale

Les activités de recherche dans le domaine de la conversion photovoltaïque ont pour finalité une augmentation des rendements de conversion accompagnée d'une réduction du coût des cellules. Cela permettra à l'électricité d'origine solaire de devenir compétitive par rapport aux autres types d'énergie électrique.

Plusieurs mécanismes possible de conversion sont aujourd'hui étudiés pour leur application en photovoltaïque. Comme exemple, la technique qui consiste à introduire des nanoparticules de silicium ou de germanium dans une fine couche de verre placée à la surface de la cellule permet une meilleure absorption de la lumière solaire. Ou bien l'introduction des nanoparticules dans des supports souples en plastique polymère. Ces cellules auraient l'avantage d'être flexibles et résistantes.

D'autres voies de recherche s'orientent vers des matériaux capables d'exploiter la lumière infrarouge ce qui permettra de fonctionner même par temps couvert et ainsi porter le rendement à 30%.

Les recherches vers les hauts rendements passe pour l'instant par des solutions multi jonction, soit interne à une filière (ex: CIGS, PV organique), soit hybride (ex: Si cristallin/Si film mince), pour exploiter les complémentarités spectrales.

Pour dépasser le seuil des 25%, il faudra au vu des données actuel utiliser au mieux l'ingénierie photonique ouverte par la nano structuration des matériaux. Il s'agira d'exploiter à fond tout le spectre solaire en faisant en sorte que chaque radiation engendre un maximum d'électrons.

L'implication des nanomatériaux et nanotechnologies dans le domaine de la conversion photovoltaïque est à peine commencées. La nano structuration qui permet d'agir en couches très minces, même pour le silicium cristallin, devra être capable à la fois d'absorber efficacement la radiation lumineuse, de la convertir en excitons puis d'assurer l'extraction des charges après leurs séparations. Déjà



Conclusion générale

plusieurs composants utilisent la flexibilité unique offerte par les nanofils et les boîtes quantiques pour assurer ces fonctions. Parmi les cellules « nano structurées » présentées dans ce mémoire, les plus prometteuses à court terme sont certainement les structures tandem et celles impliquant la multi-génération d'excitons.

Ainsi Les matériaux organiques ou inorganiques, de taille nanométrique, possèdent des propriétés particulières tels qu'un rapport surface/volume et/ou un confinement de charges, qui peuvent être très utiles dans les structures photovoltaïques futurs.

Beaucoup de travaux sur des couches de nanoparticules de Si ou sur la croissance de nanofils de Si sur substrat de plaques de Si-monocristallin sont fait. Les dispositifs de tests démontrent les propriétés quantiques recherchées.

Cependant, les recherche et développement sont encore nécessaires pour assurer une ingénierie des nanostructures afin qu'elles deviennent réalité technologique et industrielle.



Liste des figures

Chapitre II : Conversion photoélectrique

Figure1 : Rayonnement Solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer

Figure2 : Evolution de la production mondiale de l'électricité photovoltaïque

Figure3 : Répartition de la production mondiale des modules photovoltaïques

Figure4 : Evolutions des capacités de production d'énergie totale et d'origine photovoltaïque

Figure5 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau

Figure6 : Approche classique les jonctions semi-conducteur

Figure7 : Fonctionnement d'une cellule à base de silicium

Figure8 : Exemple d'une cellule solaire composé de trois semi-conducteurs

Figure9 : Photovoltaïque moléculaire

Figure10 : Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant

Chapitre III : Rendement des cellules solaires

La figure montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles

Figure1 : (a) Caractéristique courant tension d'une cellule photovoltaïque

(b) Représentation conventionnelle de la courbe I(V)

Figure2 : Caractéristique courant tension d'une cellule commerciale au silicium poly- cristallin

Figure3 : Exploitation du spectre solaire par une photopile

Figure4 : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surface plane et texturée

Figure5 : Phénomène d'interférence entre les rayons réfléchis

Figure6 : Comparative de la réflectivité du silicium nu, encapsulé et encapsulé avec une couche CAR optimisée.



Figure7 : Schéma des différents types de recombinaison

Figure8 : Mécanisme de recombinaison de surface

Figure9 : Rendement quantique Extrême d'une cellule photovoltaïque

Figure10 : Processus de l'absorption de la lumière dans un matériau

Figure11: Représentation schématique de la réticulation via les chaînes latérales du donneur

Chapitre IV : Les Nanostructures

Figure1 : Densité d'état dans différentes configuration de confinement

- (a) Matériau massif
- (b) Puits quantique
- (c) Fil quantique
- (d) Boite quantique

Figure2 : Représentation énergétique des photons UV avec des boites quantiques

Figure3 : Cellule multi- spectrales

Figure4 :

- (a) Schéma d'une cellule tandem « tout silicium »
- (b) Image obtenue par microscopie électronique

Figure5 :

- (a) Structure d'une cellule à puits quantique
- (b) Schéma de son diagramme de bande d'énergie

Figure6 :

- (a) Schéma d'une cellule contenant un réseau de boites quantiques
- (b) Schéma structure de bande en présence de boites quantique

Figure7 : Ingénierie optique : Up- Conversion

Figure8 :

- (a) Schéma de cellule avec modification du spectre par une couche « Down Converter »



- (b) Principe de la Down Conversion pour l'augmentation de la performance des cellules

Figure 9 : Concept Down -Conversion dans le cas d'un nc-Si dopé Nd

Figure10 :

- (a) Concept de multi- génération d'excitons
- (b) Image de microscopie d'un réseau d'ilot quantique de semi-conducteur PdSe

Figure11 : Schéma idéale d'une cellule à porteurs chauds



VI BIBLIOGRAPHIE

- [1] DELACHAT F. , SLAOUI A. et al, Nanotechnology 20. pp. 275608 (2009).
- [2] MURPHY J.E. et al, J. Am. Chem. Soc. 128 (10). p. 3241 (2006).
- [3] SERINCAN U., Formation of semiconductor nanocrystals in SiO₂ by ion implantation, Thès. Middle East Technical University, Ankara, Turquie (2004).
- [4] GREEN M.A., High Efficiency Silicon Solar Cells, Trans Tech Publications ed. (1987).
- [5] GREEN M.A., Third Generation Photovoltaics : Advanced Solar Energy Conversion, Springer Science+Business Media, ISBN 3540401377 (2003). |
- [6] UNSW School for Photovoltaic Engineering, Third Generation Photovoltaics. Retrieved on 2008-06-20.
- [7] SLAOUI A. ,COLLINS R.T., Advanced Inorganic Materials for Photovoltaics. MRS Bulletin V. 32 (3) (2007).
- [8] LINCOT D., La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. DECOUVERTE n° 344-345 (Janvier-Février 2007).
- [9] HANNA M.C., NOZIK A.J. J. Appl. Phys. 100, 74510 (2006).
- [10] LUQUE A. et al, Sol. Energy Materials & Sol. Cells. 87, 467 (2005).
- [11] NOZIK J. , Photovoltaic for the 21st Century. Proc. of ECS, Washington (2001).
- [12] TRUPKE T., GREEN M.A. ,WURFEL P., Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. J. Appl. Phys. 92, 1668 (2002).
- [13] Van SARK W.G.J.H.M., MEIJERINK A., SCHROPP R.E.I., Van ROOSMALEN J.A.M., LYSEN E.H., Solar Energy Materials & Solar Cells. 87, 395 (2005).
- [14] RICHARDS B.S., Solar Energy Materials & Solar Cells. 90, 1189 (2006).
- [15] GAPONENKO S.V., Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1998).



- [16] Van STARK W.G.J.H.), Appl. Phys. Lett. 87, 151117 (2005).
- [17] HIRSCHMAN K.D. et al, Nature 384, 338 (1996).
- [18] SVRCEK V., SLAOUI A., MULLER J.-C), 3rd World Conf. on PV Energy Conversion, Osaka, Japan (2003).
- [19] SVRCEK V., SLAOUI A., MULLER J.-C. J. Appl. Phys. 95, 3158 (2004). [
- [20] RINNERT H., WORA ADEOLA G., VERGNAT M. J. Appl. Phys. 105, 101 (2009).
- [21] AUZEL F., Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in *Chemical Review* 104, 139 (2004).
- [22] STRUMPEL C., McCANN M., BEAUCARNE G., ARKHIPOV V., SLAOUI A., SVRCEK V., del CANIZO C., TOBIAS I., Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 91, 238 (2007).
- [23] JAMBOIS O., RINNERT H., DEVAUX X., VERGNAT M.. J. Appl. Phys. 100, 113106 (2006).
- [24] MURPHY (J.E.) et al. J. Am. Chem. Soc. 128, 3241 (2006).
- [25] SHALLER R.D., AGRANOVICH V.M., KLIMOV V.I. Nano Lett. 6, 424 (2006).
- [26] BOURGUN Philippe, DAUTEL Olivier, WANTZ Guillaume MOREAU Joël
- [27] « Ultra high efficiency thin silicon P-N junctions solar cells using reflecting surfaces », Loferski and al, 14th IEEE, San Diego, 1980
- [28] Convertisseurs photovoltaïques, Alain Ricaud. Nov 07. Comprese.doc 55-8
- [29] "Nanomoulding of transparent zinc oxide electrodes for efficient light trapping in solar cells" Corsin Battaglia,¹ Jordi Escarré,¹ Karin Söderström,¹ Mathieu Charrière,¹ Matthieu Despeisse,¹ Franz-Josef Haug¹ & Christophe Ballif¹, Nature Photonics 5, 535-538 (2011), Pediatric Research

