



HAL
open science

Silicium, couches minces, pérovskites, photonique : de nouvelles avancées de la recherche sur les cellules photovoltaïques, Un bon signe pour la COP 21

Daniel Lincot, Stéphane Collin, Jacky Even, Jean-Paul Kleider

► To cite this version:

Daniel Lincot, Stéphane Collin, Jacky Even, Jean-Paul Kleider. Silicium, couches minces, pérovskites, photonique : de nouvelles avancées de la recherche sur les cellules photovoltaïques, Un bon signe pour la COP 21. *Photoniques*, 2015, 78, pp.23-27. 10.1051/photon/20157823 . hal-01238786

HAL Id: hal-01238786

<https://centralesupelec.hal.science/hal-01238786v1>

Submitted on 25 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Silicium, couches minces, pérovskites, photonique : de nouvelles avancées de la recherche sur les cellules photovoltaïques

Un bon signe pour la COP 21

Daniel LINCOT^{1,2}, Stéphane COLLIN³, Jacky EVEN⁴, Jean-Paul KLEIDER⁵

¹ Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP, UMR CNRS-EDF-Chimie Paristech), Chatou

² Institut Photovoltaïque Ile-de-France, Antony

³ Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN, CNRS), Marcoussis

⁴ Fonctions Optiques pour les Technologies de l'Information (Foton, CNRS), Insa-Rennes, Rennes

⁵ Génie électrique et électronique de Paris (GeePs, UMR CNRS, CentraleSupélec, Univ. Paris Sud, UPMC), Gif-sur-Yvette

daniel.lincot@chimie-paristech.fr

L'objectif de cet article est de faire le point sur la situation actuelle des recherches dans le domaine des cellules photovoltaïques, en mettant l'accent sur l'analyse de la progression récente des rendements. L'augmentation des rendements est un axe stratégique pour rendre la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire toujours plus efficace et favoriser son développement à très grande échelle, afin de répondre aux attentes de la lutte contre le changement climatique, qui fera l'objet de la COP21 dans quelques mois à Paris. Les avancées dans l'ensemble des filières sont présentées (silicium, couches minces CIGS, CdTe) et l'accent est mis sur l'émergence de la filière pérovskite qui bat records sur records et qui pourrait à terme créer une nouvelle rupture en association tandem avec les cellules classiques. De récentes avancées en photonique sont également mises en relief.

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire est devenue en quelques années une des étoiles montantes des énergies renouvelables. D'une capacité de production installée pratiquement négligeable au niveau mondial en 2000 (environ 1,4 GW), elle est devenue de plus en plus visible avec 40 GW en 2010 et 180 GW en 2014, ce qui représente 1 % de la production électrique mondiale – allant à près de 7 % dans différents pays dont l'Allemagne, l'Italie ou la Grèce. L'agence internationale de l'énergie prévoit que près de 16 % de l'électricité mondiale sera d'origine photovoltaïque en 2050, et sur le plus court terme une capacité installée de 500 GW en 2020 (s'approchant des 100 GW par an) est maintenant considérée par certains analystes. Un des éléments clés de progression de la filière concerne les recherches visant à augmenter le rendement des cellules photovoltaïques, et de ce point de vue les nouvelles sont plutôt bonnes comme

le montre le dernier bilan multifilières des rendements records en laboratoire édité par le National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) en août 2015, qui illustre aussi les progrès, parfois spectaculaires, réalisés ces dernières années (figure 1). On peut noter en particulier les progrès effectués depuis les derniers dossiers photovoltaïques de la revue *Photoniques* publiés en 2013, et surtout en 2009. Le *tableau 1* donne les valeurs correspondantes des rendements extraites des données du NREL en juin 2013 et en août 2015 pour différentes filières.

Les progrès au sein des filières établies

Les cellules à très haut rendement à base de multijonctions

On peut tout d'abord constater l'augmentation du rendement des multijonctions III-V sous concentration qui est passé

de 44 % à 46 %, et qui poursuit sa marche vers le seuil symbolique des 50 %. On peut noter que cette progression est liée aux progrès effectués sur des quadruples jonctions grâce à la technologie développée par Soitec (qui malheureusement a dû arrêter cette activité fin 2014) et le centre Fraunhofer ISE, et non à ceux effectués sur les triples jonctions qui dominaient jusque-là. En juin 2013 la filière des quadruples jonctions ne figurait d'ailleurs pas sur le graphe du NREL. La filière des multijonctions est celle qui, la première (et la seule jusqu'à présent), a permis de dépasser le rendement limite des cellules à simple jonction qui est autour de 33 % sous un soleil (ce dont se rapprochent le plus les cellules en GaAs d'Alta Devices qui atteignent 28,8 %) et d'aller vers les rendements théoriques maximum de 85 % calculés pour la conversion photovoltaïque. Une structure qui prend de plus en plus d'importance sur le plan des perspectives d'utilisation pratique à moyen terme est

celle des cellules à deux jonctions, dites tandem, de technologie plus simple, fonctionnant sous éclairage normal. Actuellement le record est de 31,1 % à base de GaAs, la progression est très faible. L'intérêt de cette approche tandem serait de l'appliquer en combinaison avec les cellules simple jonction actuellement sur le marché à base de silicium ou de CIGS.

Les cellules au silicium cristallin

Cet ensemble comprend les cellules obtenues à partir de silicium monocristallin et multicristallin massif, ainsi que par report de couches minces cristallines épitaxiées. Dans chaque catégorie, des records ont été battus récemment.

Pour les couches minces reportées, les progrès technologiques ont permis de franchir la barre des 21 %. Concernant le silicium polycristallin, le rendement qui était bloqué depuis des années autour de 20,3-20,4 % a été poussé à 20,8 % du fait également d'améliorations technologiques, en particulier l'emploi de couches de passivation sur les deux faces afin de limiter les recombinaisons tout en améliorant la réflexion en face arrière. Les progrès de cette filière se font ressentir au niveau des modules et de la production. Ainsi, Trina Solar a annoncé en 2015 un module à plus de 19,1 % de rendement. Toutefois, les meilleures rendements restent l'apanage du silicium monocristallin, où l'obtention d'un rendement de 25,6 % a permis de mettre fin à un palier de rendement à 25 % de plus de 15 ans ! Il s'agit d'une rupture majeure associée, à la base, à l'association de deux concepts : une architecture de cellule où tous les contacts sont en face arrière (telle que développée en particulier par Sunpower) permettant de réduire les pertes par ombrage et d'augmenter le courant dans les cellules ; et le développement de la technologie HIT qui combine du silicium monocristallin avec des couches minces de silicium amorphe pour la formation des jonctions p-n ou n-n⁺. Ces approches, impliquant également d'autres couches de passivation, tendent à se généraliser à l'ensemble des technologies silicium, ainsi que d'autres développements comme les cellules à contacts arrières microstructurés et des traitements de piégeage de

Tableau 1. Évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières.

Type de cellule	Rendement (%) juin 2013	Rendement (%) août 2015
Multi-jonctions sous concentration	44	46
Tandem sous éclairage standard	30,8	31,1
Silicium monocristallin	25	25,6
CIGS	20,4	21,7
CdTe	18,7	21,5
Silicium polycristallin	20,4	20,8
Pérovskite hybride	14,1	20,1 (20,8*)
Couches minces Si	13,4	13,6
Cellules organiques	11,5	11,5
Cellules à particules quantiques	7	9,9

*Valeur annoncée au congrès de la Société Chimique de France en juillet 2015.

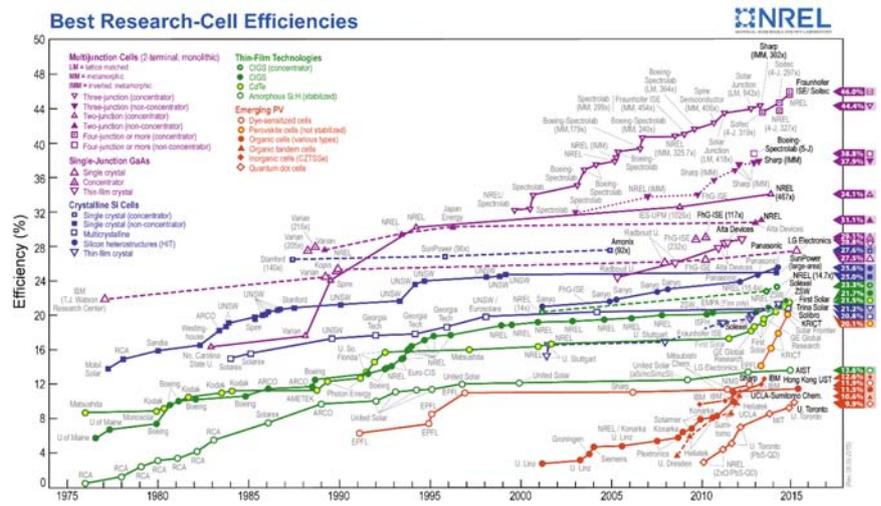


Figure 1. Fresque de l'évolution des rendements record en laboratoire des différentes filières photovoltaïques en août 2015. Source : site web NREL.

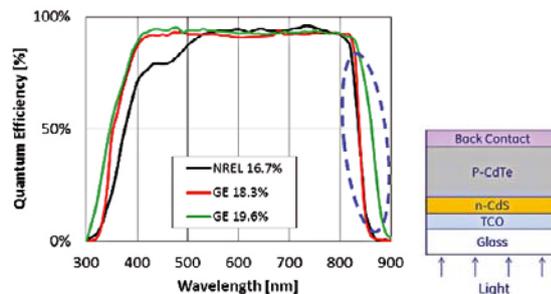


Figure 2. Illustration de l'évolution de la réponse spectrale des cellules CdTe avec l'amélioration dans l'UV et dans l'infrarouge permettant une collecte optimale des photons. Encart : schéma de la structure d'une cellule CdTe. Source : W.H. Hubber, A.R. Duggal, The renaissance of CdTe Photovoltaics, SPIE, août 2014 / Communication personnelle D. Lincot.

la lumière de plus en plus performants (*black silicon*). La course au rendement dans le domaine des cellules au silicium apparaît bien relancée.

Les cellules en couches minces

La progression la plus remarquable concerne les cellules en couches minces

polycristallines à base de CIGS et de CdTe. Pour le CIGS, alors que pendant de nombreuses années, le rendement était bloqué à 20 %, il a commencé à redécoller en 2013 avec un rendement à 20,4 %. Ainsi, pour la première fois une technologie couches minces faisait jeu égal avec la technologie silicium polycristallin et qui

plus est, pour une cellule solaire déposée sur plastique. Cette avancée a été confirmée par l'obtention d'un rendement record de 21,7 %. L'origine de cette rupture est maintenant bien connue et réside dans l'ajout de potassium à la surface de la couche de CIGS, qui conduit à la fois à une nanostructuration de l'interface favorisant le piégeage des photons et aussi à une modification de la composition superficielle avec la formation d'un composé pauvre en cuivre et intégrant le potassium comme élément de structure, du type K_xIn_ySe , qui agirait comme une couche de type n très peu recombinante. Cette découverte ajoute un volet à la déjà très riche histoire entre le CIGS et un autre élément alcalin, le sodium, qui était à l'origine du décolllement des années 1994-1995. Là encore le résultat expérimental précède la théorie et les chercheurs se mobilisent pour interpréter ce résultat et en tirer le meilleur parti pour augmenter les rendements vers les 25 %.

Le cas du CdTe est sans doute encore plus spectaculaire. En effet le rendement record, après avoir été bloqué pendant des années autour de 17 % (au point que beaucoup considéraient que la limite expérimentale était atteinte), s'est soudain débloquent en 2012 sous la pression de la recherche industrielle conceptualisée sous le terme *innovation factory* par General Electric en passant à 18,7 % en juin 2013 puis 21,5 % en 2015 (First Solar puis General Electric et à nouveau First Solar). Cette progression s'explique, pour ce que l'on en sait, par une amélioration de la collecte des photons, aussi bien dans l'UV grâce à des oxydes transparents et conducteurs de plus en plus performants (de type $CdSnO_3$ - $CdZnO_3$), que dans l'infrarouge avec des contacts arrière peu recombinants. Là aussi, la perspective de s'approcher des 25 % est ouverte. Ces deux technologies ont maintenant dépassé sur le plan des rendements record la technologie au silicium polycristallin, alors que l'opinion courante était qu'elles resteraient toujours en retrait. La *figure 2* illustre les progrès des cellules CdTe à travers l'évolution de leurs réponses spectrales au cours du temps.

La dernière technologie commerciale concerne les cellules à couches minces

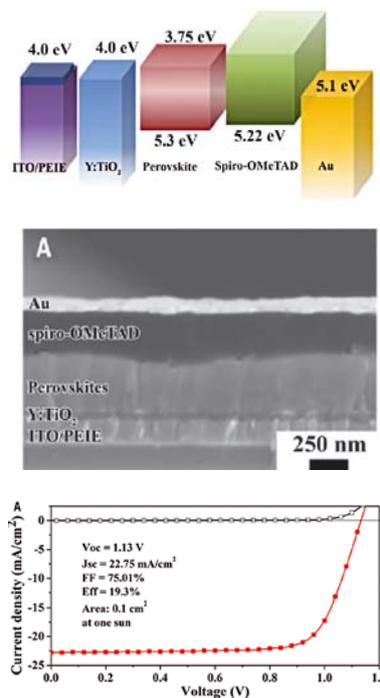


Figure 3. Structure d'une cellule pérovskite record et caractéristique courant-tension correspondante (d'après H. Zhou *et al.*, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* 345, 542 (2014)).

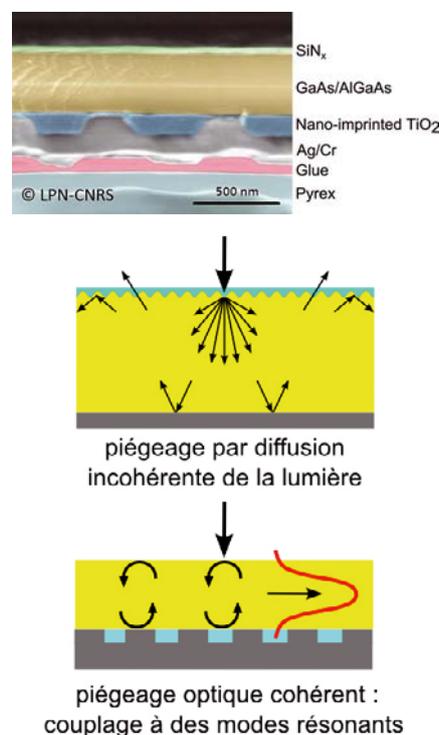


Figure 4. Schéma de principe des principales stratégies de piégeage optique. Vue en coupe d'une cellule solaire ultrafines en GaAs/AlGaAs : le miroir arrière nanostructuré en argent induit des résonances de modes guidés qui piègent la lumière dans la couche absorbante.

de silicium (amorphe et microcristalline en structure tandem voire triple jonction) dont le rendement record progresse peu, à 13,6 % après stabilisation, à un niveau qui reste encore en dessous des autres cellules CIGS et CdTe.

L'irruption d'une nouvelle filière : la filière pérovskite

Il s'agit sans doute d'une des évolutions les plus inattendues qu'ait connu le domaine du photovoltaïque au cours de son histoire, excepté peut-être le silicium dans les années 50, et qui se déroule depuis 3 ans.

Le domaine avait déjà connu une révolution majeure avec la découverte par l'équipe de Michael Graetzel à l'EPFL, des cellules hybrides à colorants en 1991 (appelées DSSC pour *dye sensitized solar cells*), s'inspirant de la photosynthèse et utilisant l'imprégnation de matrices nanoporeuses d'oxyde de titane par des molécules de colorants capables d'y injecter les électrons photoexcités d'un côté et de transférer les trous correspondants avec un électrolyte de l'autre. Ce concept complètement différent de la jonction p-n classique, a ensuite entraîné la renaissance du photovoltaïque organique, du fait de l'utilisation d'une structure interpénétrée. Classés dans la catégorie des concepts émergents par le NREL, les rendements record se sont hissés au niveau des 10-12 % ces dernières années, suscitant des recherches foisonnantes, mais donnant l'impression que de nombreuses années seraient nécessaires pour que les niveaux de rendements puissent se comparer aux filières établies. C'était sans compter sur la curiosité d'une équipe japonaise qui a eu l'idée en 2008-2009 d'utiliser les hybrides de iodure de méthylammonium de plomb de type $CH_3NH_3PbI_3$, de structure pérovskite (analogue au $CaTiO_3$ d'où leur nom), et bien connues pour leurs propriétés optiques exceptionnelles (luminescence) dans le visible, afin de remplacer les colorants par des clusters de pérovskite dans les DSSC. Malgré un rendement très modeste de 3,8 %, ces travaux ont été repris par une équipe coréenne portant le rendement à 6,5 % en

2011, et par l'équipe de Michael Graetzel avec un record à 9,7 % en 2012, qui a été affecté initialement à la progression de la filière DSSC avant d'être considérée définitivement en 2013 (à 15 %) comme le démarrage d'une nouvelle filière à part entière comme le montre la courbe du NREL récente.

Mieux encore, avec un nouveau record obtenu en 2014 (19,3 %), la cellule actuelle est constituée d'éléments qui sont empruntés à la fois aux cellules DSSC comme la présence de nanoporeux de TiO_2 à l'interface collectrice d'électrons, et aux cellules organiques avec l'utilisation d'un collecteur de trous organique. Il s'agit donc d'une cellule tout solide faisant converger les avancées des deux domaines précédents mais avec un élément majeur qui la rapproche des cellules de type CIGS et CdTe du fait que justement le matériau pérovskite est utilisé en couches minces et non en mode imprégnation. Il s'agit là d'une découverte fondamentale montrant que les propriétés de transport dans ce matériau, déposé à température proche de l'ambiante, sont exceptionnelles, avec des longueurs de diffusion annoncées à plus de 100 microns ! Un pan entier de recherche s'est ainsi ouvert, auquel la communauté scientifique française participe activement, afin de mieux comprendre les propriétés fondamentales de ces matériaux. Le dernier record annoncé par M. Graetzel en juillet 2015 est de 20,8 %, la « fusée pérovskite » a donc atteint les niveaux des autres filières couches minces et suscite un engouement considérable. Un dossier spécial vient de lui être consacré dans la revue de la Materials Research Society. Cependant

elle reste encore loin de la maturité, avec des problèmes de stabilité, de reproductibilité sur grandes surfaces, d'hystérésis... mais qui ne demandent qu'à être résolus, s'il n'y a pas de phénomène de dégradation d'origine fondamentale intrinsèque.

D'ores et déjà des travaux de transfert industriel sont lancés de par le monde avec en particulier une perspective de couplage avec les cellules silicium ou CIGS pour fabriquer des cellules tandem. L'équipe d'Henry Snaith (Oxford) a ainsi annoncé en mai 2015 (Rome, conférence HOPV) la première cellule tandem pérovskite/silicium avec un rendement record de 21,3 %, utilisant le matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, qui pourtant n'a pas un gap optimum pour cet usage. En effet la bande interdite des pérovskites est ajustable par substitution partielle des iodures par des chlorures ou des bromures, pour donner un spectre d'absorption mieux adapté à l'UV. De premiers travaux commencent à apparaître aussi avec le CIGS entre l'équipe d'Ayodhya Tiwari (record CIGS, EMPA) et l'équipe de Michael Graetzel (EPFL) avec un rendement de 19,5 % (juillet 2015). Ainsi cette filière serait en fait celle qui pourrait jeter les bases des cellules tandem de demain à plus de 30 % !

Développement récents de la photonique pour le PV

L'ingénierie optique des cellules solaires est une des principales sources d'amélioration potentielle des cellules solaires. Le premier enjeu est de diminuer l'épaisseur des couches actives pour réduire les coûts de fabrication et

la quantité de matériaux utilisés. La mise en œuvre d'un piégeage optique efficace est indispensable pour éviter la chute de courant engendrée par la diminution de l'absorption « simple passage ». Le second enjeu est de confiner la lumière à l'échelle sub-longueur d'onde pour mettre en évidence de nouveaux effets. Conversion de photon (*up- et down-conversion*), porteurs chauds, cellules à bandes intermédiaires, contrôle des recombinaisons radiatives... Ces effets nécessitent une forte exaltation du champ électromagnétique et/ou un contrôle fin du couplage avec l'espace libre pour devenir suffisamment efficace et améliorer l'efficacité des cellules solaires simple-jonction.

On peut classer les stratégies de piégeage de la lumière dans les cellules solaires planaires selon deux approches distinctes.

- Un piégeage optique par diffusion incohérente de la lumière est obtenu à l'aide d'interfaces rugueuses ou de nanoparticules disposées de manière aléatoire. La lumière est diffusée dans l'absorbant dans toutes les directions, puis éventuellement réfléchi sur un miroir en face arrière et par réflexion totale interne en face avant. Le chemin parcouru par les photons peut être allongé d'un facteur F dont le maximum théorique est $F = 4n^2 \approx 50$, obtenu avec un antireflet parfait, une diffusion Lambertienne et un miroir en face arrière (n étant l'indice optique du matériau de la cellule).
- Un piégeage optique cohérent est réalisé à l'aide de nanostructures périodiques. L'exaltation de l'absorption peut provenir d'une grande variété d'effets résonants : structures diffractives, plasmoniques, à cristaux photoniques... Dans le schéma le plus courant, un réseau permet de coupler la lumière incidente avec des modes guidés dans les couches actives, dans le plan de la cellule. Cette stratégie est très adaptée aux cellules solaires en couches minces (GaAs, CIGS, CdTe,...), mais elle est plus délicate à mettre en œuvre car elle nécessite un contrôle très précis des nanostructures. Les études théoriques récentes prédisent un piégeage optique pouvant dépasser la limite Lambertienne (diffusion incohérente).

Une approche audacieuse et attractive : les cellules solaires à nanofils

Les nanofils de semi-conducteurs sont une voie prometteuse pour lever plusieurs verrous pour la prochaine génération de cellules solaires : (1) la croissance localisée de nanofils est une solution « bottom-up » pour diminuer la quantité de matériau utilisé dans les cellules solaires et piéger la lumière dans de petits volumes, (2) la formation de jonctions radiales permet de découpler la direction de propagation de la lumière (axiale) et la direction de collection des charges (radiale), (3) la possibilité de faire croître des nanofils III-V sur substrats de silicium, voire sur substrats non cristallins, en s'affranchissant des limitations liées au désaccord de maille, offre de nouveaux degrés de liberté pour la conception de cellules multi-jonctions. La réalisation de cellules solaires efficaces à base de nanofils nécessite néanmoins de relever de nombreux défis : maîtriser la croissance des nanofils en assurant une excellente uniformité sur de grandes surfaces, confiner l'absorption dans un volume de semi-conducteur réduit, réaliser des couches de passivation et de contact... Des progrès spectaculaires ont été réalisés au cours des deux dernières années, avec des cellules solaires à nanofils III-V dont l'efficacité est passée de 5 % à 15 %.

Depuis un ou deux ans, les études théoriques et numériques commencent à être validées par des résultats expérimentaux probants, qui attestent du potentiel énorme des nanostructures photoniques. Les recherches se poursuivent sur l'optimisation des dispositifs grâce à des simulations plus précises couplant modélisations optique et électrique. Avec la diminution de l'épaisseur des couches actives, le rôle des interfaces devient prépondérant, et leur passivation devient l'un des points clés dans l'architecture de nombreux dispositifs photovoltaïques. En conclusion, le domaine des cellules solaires ultrafines est de plus en plus actif dans toutes les filières. Un fossé subsiste entre les résultats expérimentaux et théoriques : la marge d'amélioration est considérable, en particulier dans les procédés de fabrication et pour concilier de manière optimale la collecte des photons et des électrons.

Conclusion

Le foisonnement de recherches dans le domaine de la conversion photovoltaïque qui est apparu il y a quelques années s'est à nouveau traduit par des progressions, parfois spectaculaires, des rendements de conversion record en laboratoire, que nous avons cherché à présenter et à analyser dans cet article. Compte tenu de la marge de progression très importante des rendements photovoltaïques, ces recherches de pointe servent de poissons pilotes pour les développements industriels

à venir. On notera en particulier l'irruption d'une nouvelle filière photovoltaïque, à base de couches minces de pérovskites hybrides, dont la progression est exceptionnelle et qui, combinée aux filières classiques (Si, couches minces CIGS) qui progressent également, pourrait annoncer le développement de cellules tandem encore plus efficaces et répondre encore mieux aux perspectives d'utilisation à grande échelle du photovoltaïque dans la lutte contre le changement climatique.

Remerciements. Daniel Lincot remercie W.H. Hubber pour les éléments de la figure 2.

Pour en savoir plus

- [1] Fresque des records photovoltaïques, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [2] Document sur le photovoltaïque de l'Agence Internationale de l'Énergie, https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapSolarPhotovoltaicEnergy_2014edition.pdf
- [3] Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019, <http://www.solarpowereurope.org/>
- [4] Numéro spécial sur le photovoltaïque Pérovskite, Materials Research Society Bulletin, vol. 40, n°8 (août 2015)

Les premiers du genre



James Blyth a créé la première turbine à vent électrique en Ecosse en 1887.

Question:
Quand est-ce que le vent fut utilisé pour sa puissance pour la première fois?

Héron d'Alexandrie inventa la première 'roue à vent' durant le premier siècle.

Sans eau

Sonde de mesure haute puissance



- Pas d'eau, refroidissement optimisé par air
- Mesure jusqu'à 1100W
- Large ouverture de 65mm
- Utilisation du système 'Smart Head'

Toll Free 00800 67447678 • Regular + 49 6151 708-0
www.ophiropt.com/photonics



The True Measure of Laser Performance™

