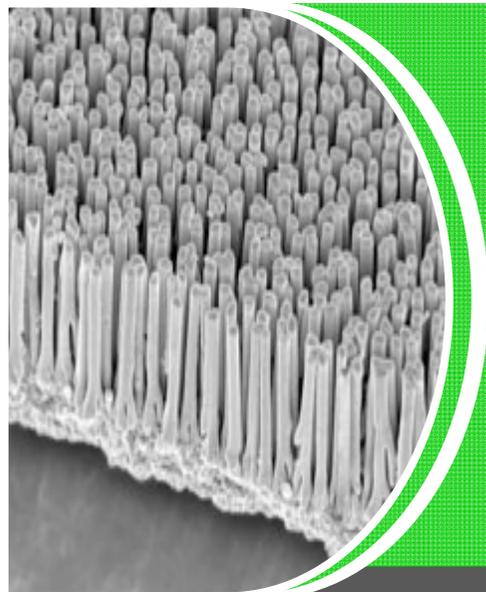




COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

Chaire **Développement durable**  
**Environnement, Énergie et Société**

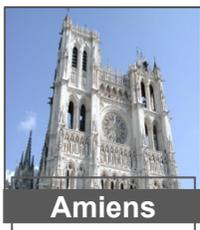
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



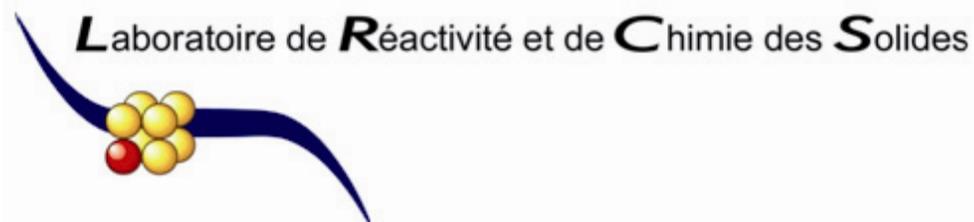
# Le photovoltaïque: principes et filières inorganiques, organiques, hybrides

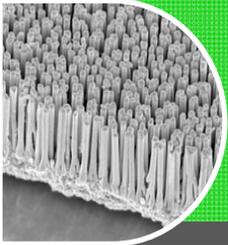
2 Mars 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon



Amiens





# Énergies renouvelables pour subvenir à la demande énergétique de 28 TW pour 2050

**Vent**  
14 TW



**Bio-masse**

5-7 TW

(Aucune culture dédiée à la production de nourriture)



**Courants  
océaniques**  
0.7 TW

**Géothermie**

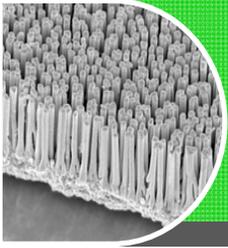
1.9 TW



**Hydro-électrique**  
1.2 TW

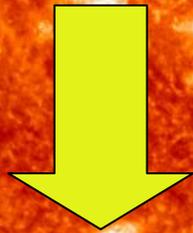


**Solaire**  
10 000 TW

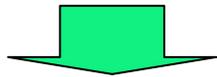


# Energie Solaire: Quelques notions d'échelle

**165000 TW d'énergie  
solaire**



**10000 fois plus que notre  
consommation actuelle**

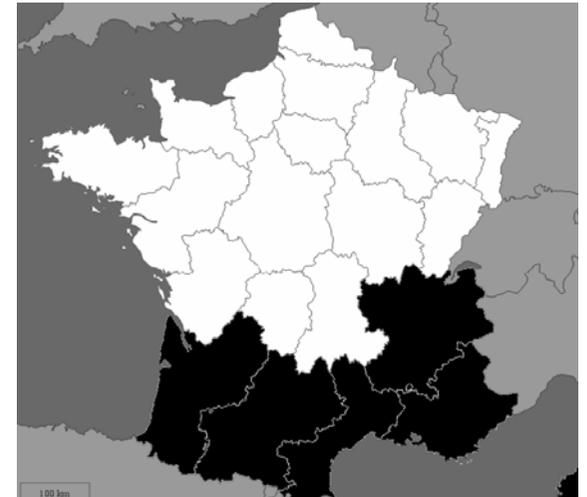


**En 1 h le soleil produit ce  
que l'on utilise en un 1 an**

- Soleil déverse  $1000 \text{ W/m}^2$   
Panneaux solaires à 10% d'efficacité  
 $170000 \text{ Km}^2$  pour 17TW

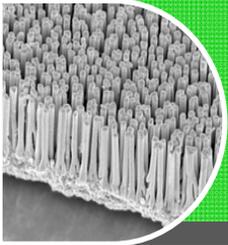


Couvrir  $\frac{1}{4}$  de la  
surface de la France



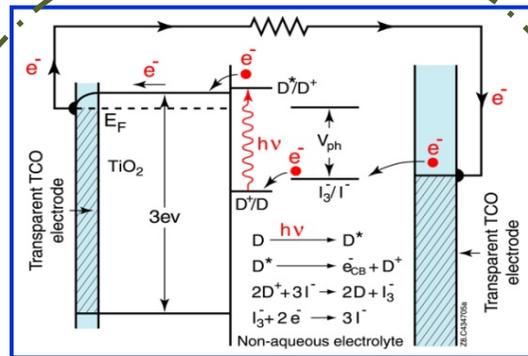
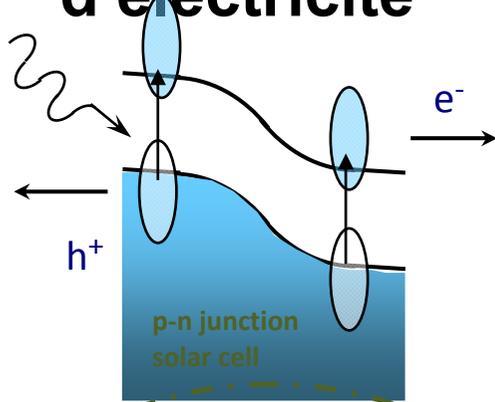
*F. Shuman: 1913*

"Il y a une chose dont je suis sûr; si l'Homme n'apprend pas à canaliser la puissance du soleil, il finira par retourner à la barbarie".



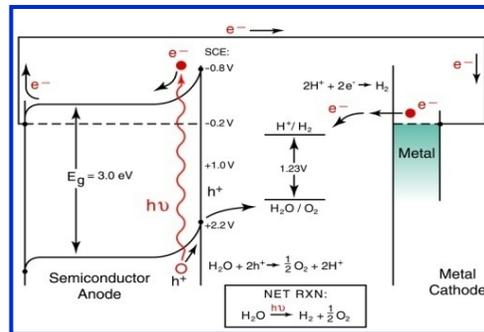
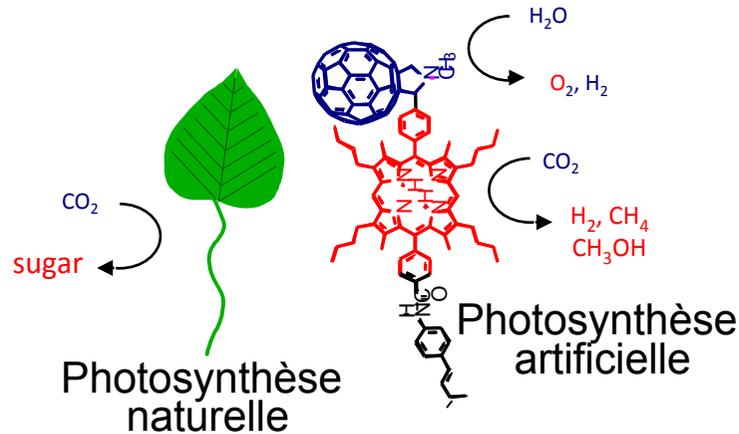
# Différents moyens d'utiliser l'énergie solaire

## Production d'électricité



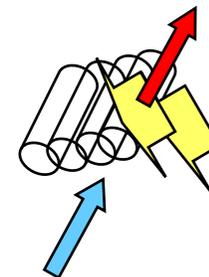
Cellules photovoltaïques inorganiques, organiques et à colorants

## Production de biocarburants, $\text{H}_2$

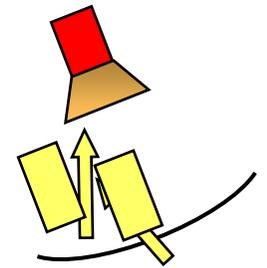


Production de  $\text{H}_2$  par photo-électrolyse

## Production de chaleur

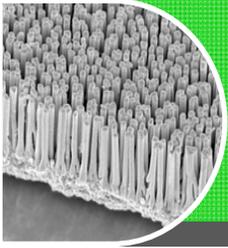


50-200°C



500 - 3000 °C

Thermique solaire  
(Conversions Solaire - Mécanique - Électrique)



# Différentes cellules photovoltaïques et différents acteurs

14%

1<sup>ère</sup> génération



- SHARP
- KYOCERA
- SANYO
- MITSUBISHI
- Q-Cells (DE)
- SUNTEC (CN)

Si Cristallin

10%

2<sup>ème</sup> génération



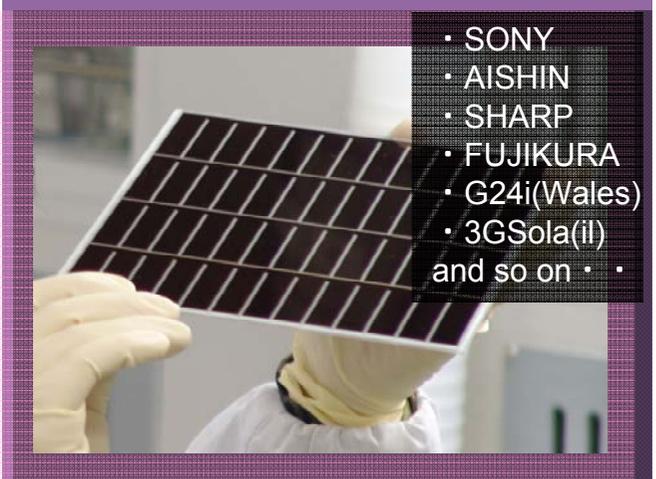
- FIRST SOLAR(US)
- HONDA
- SHARP
- KANEKA

\*写真 SHARPプレスリリース

Couches minces

8%

3<sup>ème</sup> génération



- SONY
- AISHIN
- SHARP
- FUJIKURA
- G24i(Wales)
- 3GSola(il)
- and so on . .

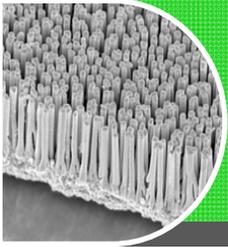
Cellules à Colorant

• KONARKA



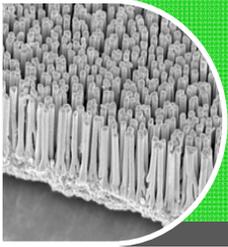
3% 4<sup>ème</sup> génération

Cellule organique  
plastique



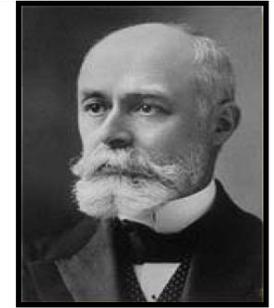
# Le photovoltaïque: Plan de l'exposé

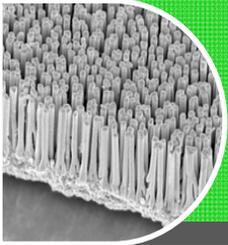
- Histoire et principes de base
  - La filière Si et ses dérivés basée sur la jonction P-N
    - La filière cellules à colorants ou cellules de Graëtzl (photosynthèse..) (inspiration de la photosynthèse)
    - Cellules organiques basées sur la jonction du type P-N



# Historique du photovoltaïque

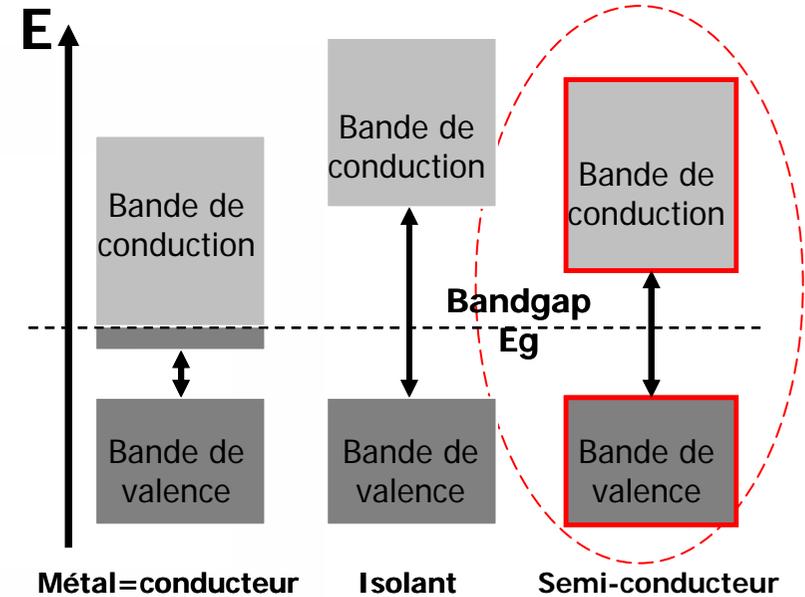
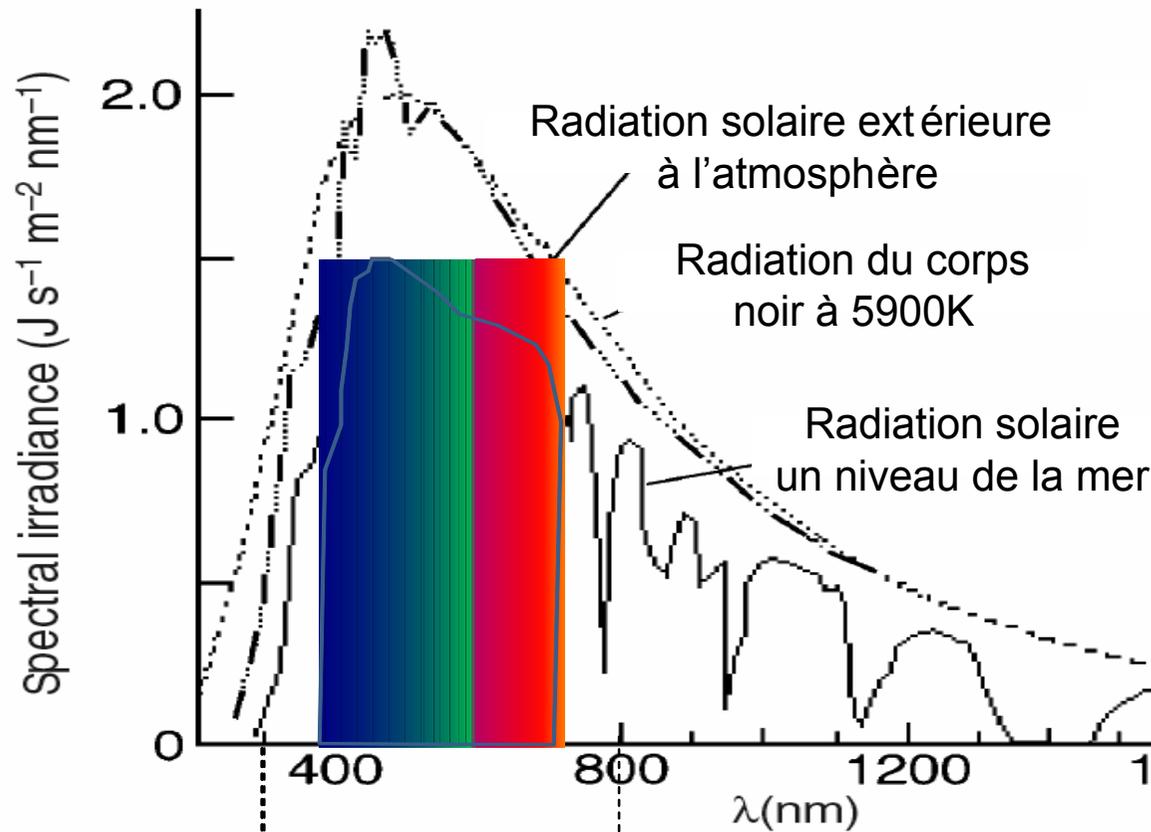
- 1839: Découverte de l'effet photovoltaïque par le physicien français **A. Becquerel**
- 1875: **Werner Von Siemens** décrit l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Le phénomène reste cependant une curiosité de laboratoire pour plusieurs décennies
- 1954: Mise au point de la première cellule photovoltaïque à haut rendement (6%) par chercheurs américains, **Chapin, Pearson et Prince**.
- 1958: Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace
- 1960 -- ... Cellules Si (cristallin, amorphe,), Cellule à colorants, organiques ...





# Retour aux fondamentaux: Spectre solaire

## ➤ Spectre solaire

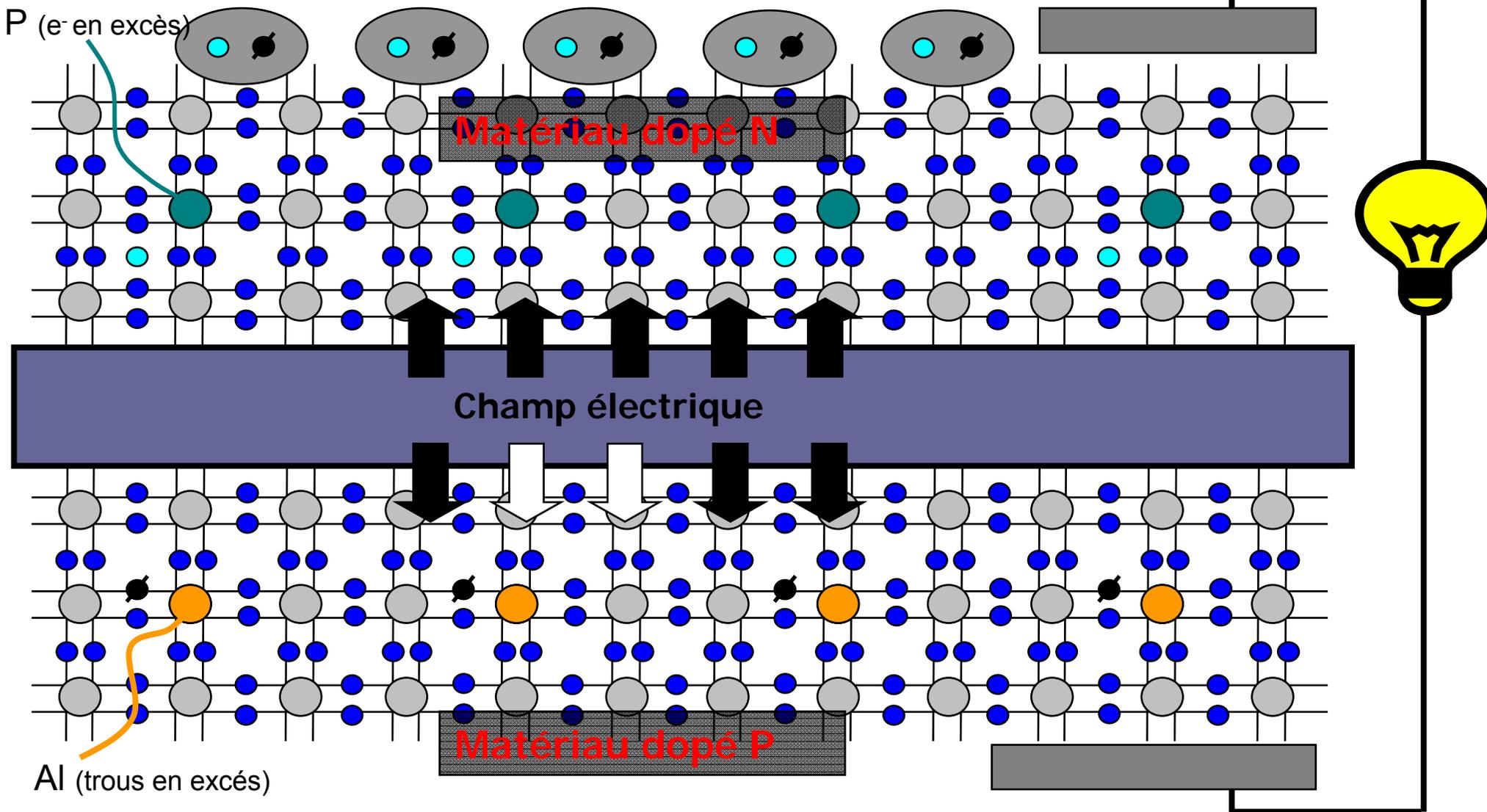
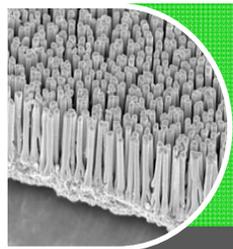


$$E(\text{eV}) \approx \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda (\text{nm})}$$

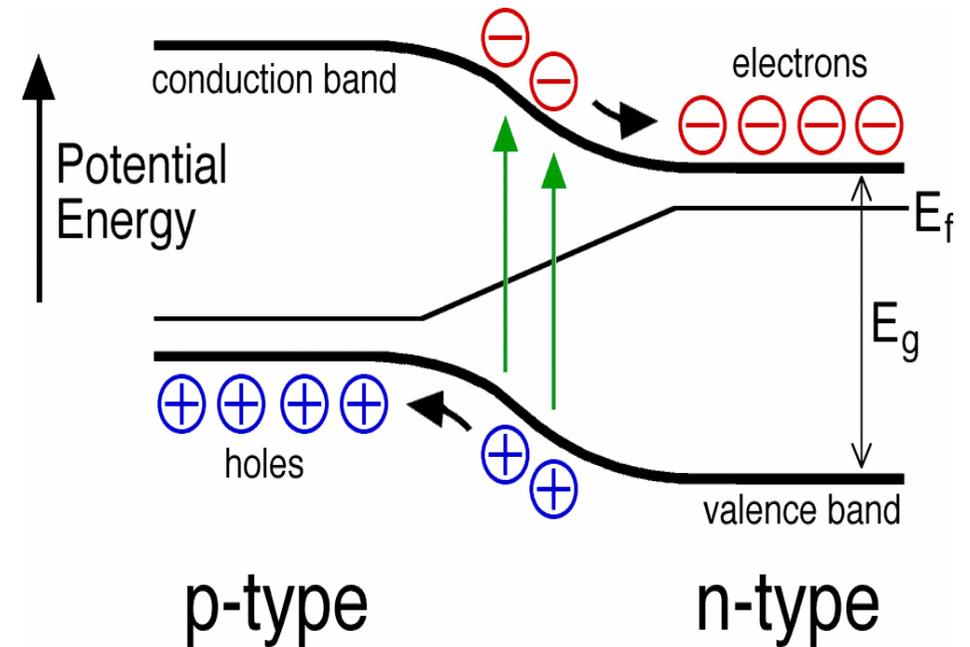
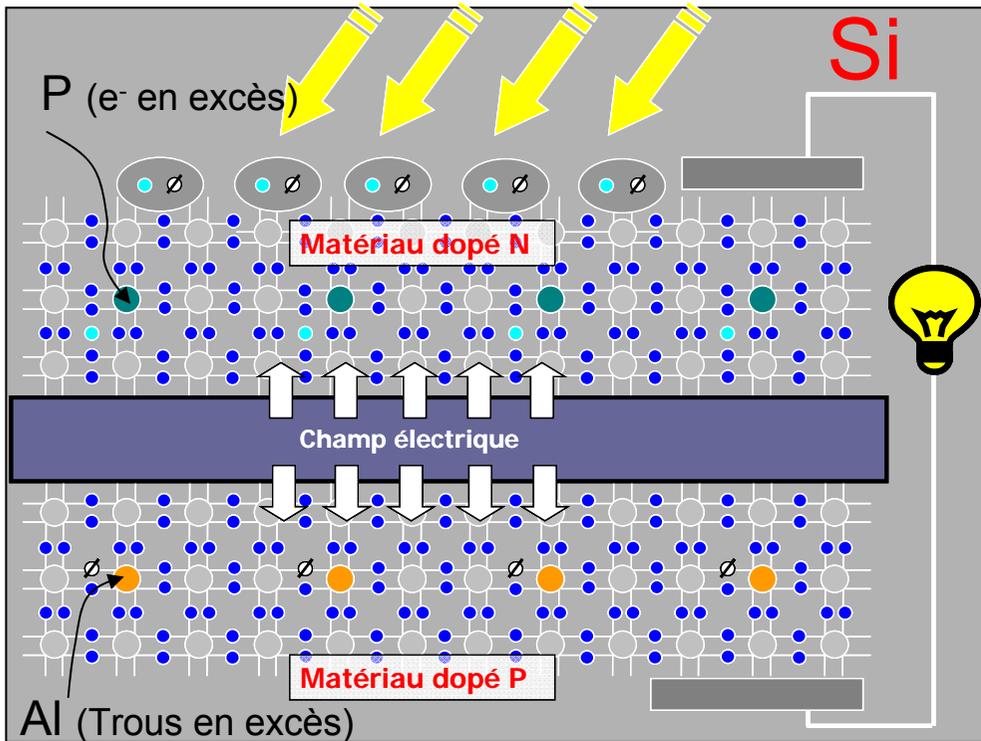
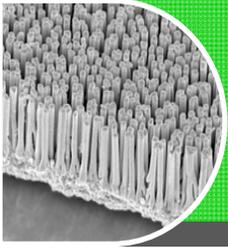


Maximum d'énergie solaire  
localisé entre 300 nm et 3000 nm

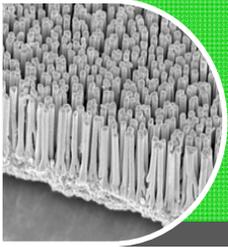
# La jonction P-N à l'origine de l'effet photovoltaïque



# La jonction P-N à l'origine de l'effet photovoltaïque



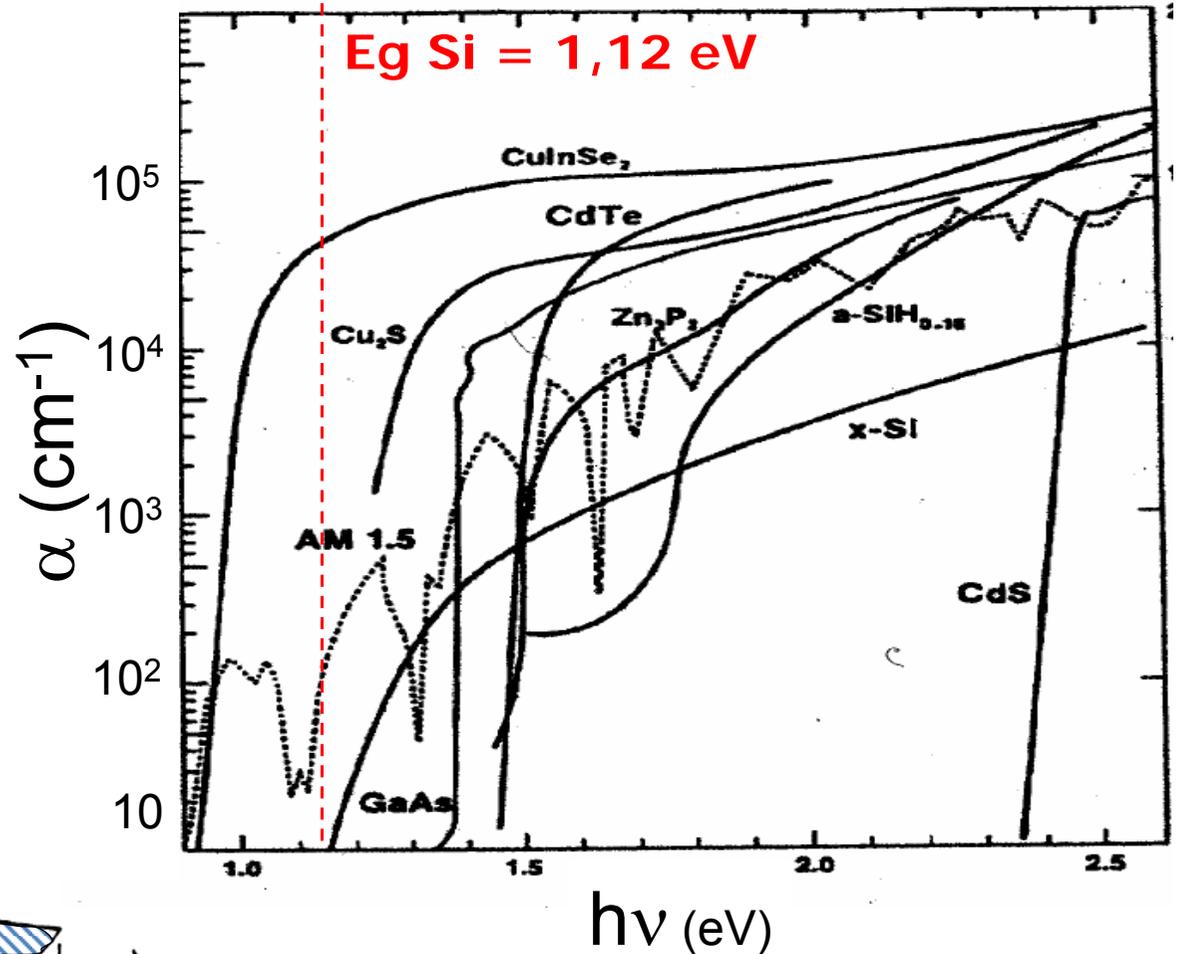
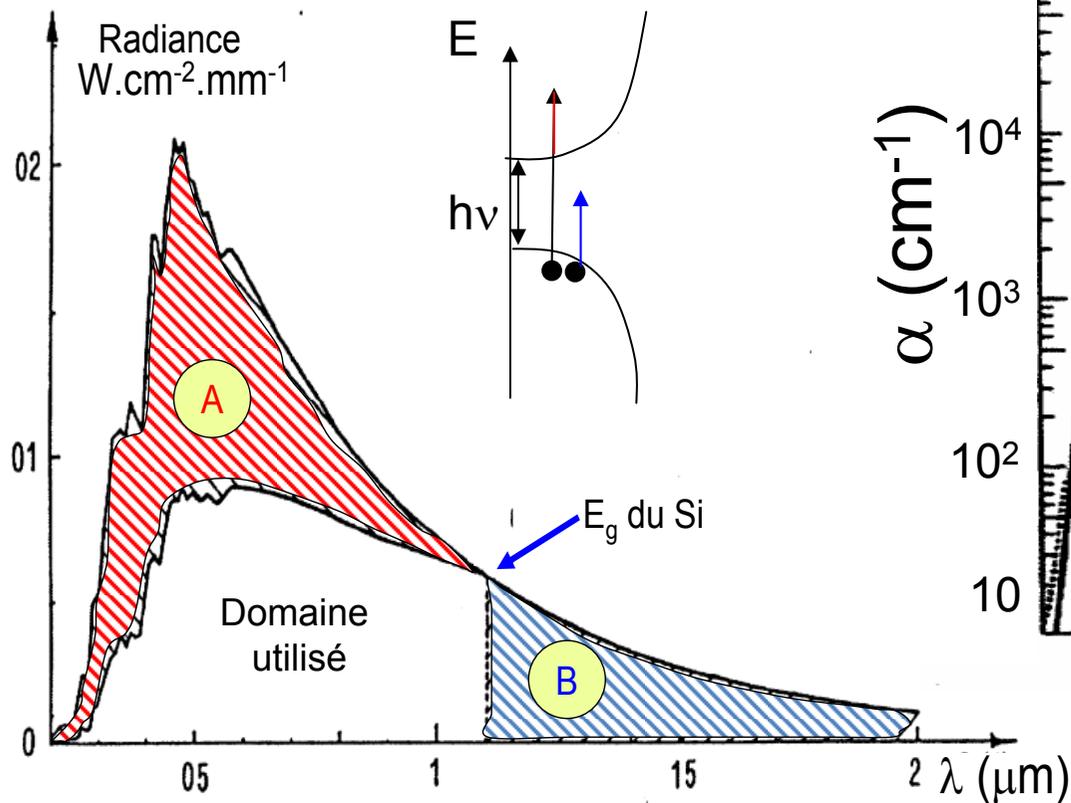
Photons  $E > E_g$  permettent la génération de paires électrons-trous



# Retour aux fondamentaux: Spectre solaire

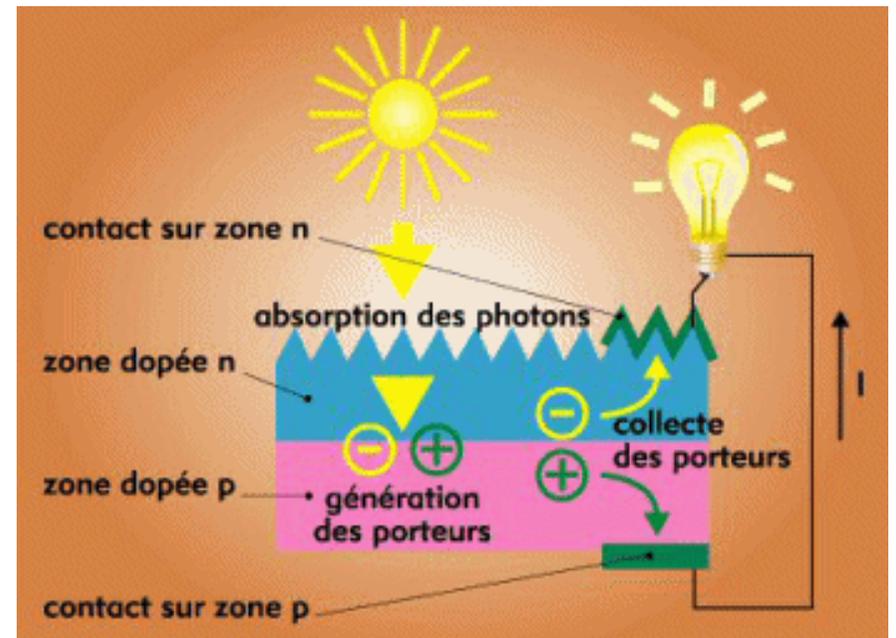
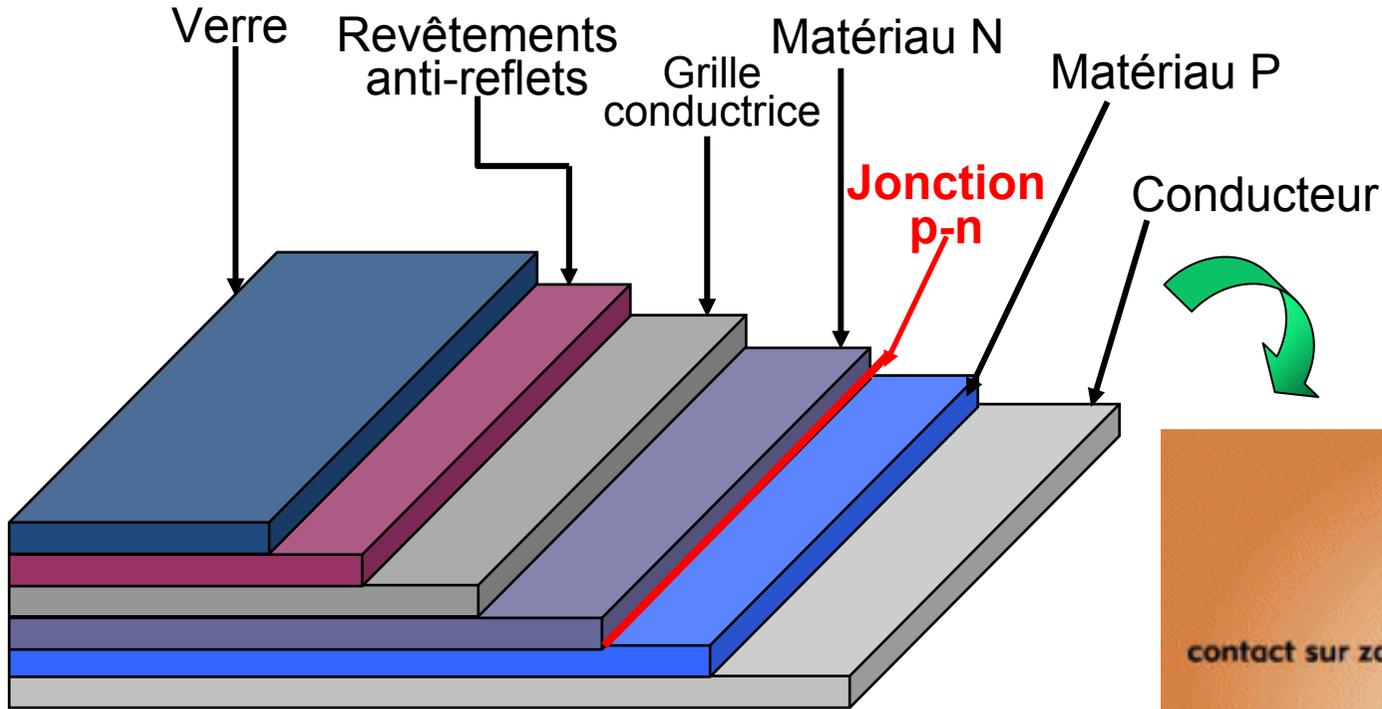
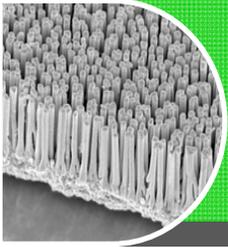
## ➤ Coefficient d'absorption

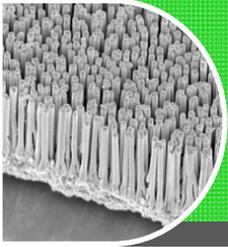
## ➤ Exploitation du spectre solaire



Epaisseur de la couche  
semi-conductrice

# Schématique d'assemblage d'une cellule photovoltaïque Si.

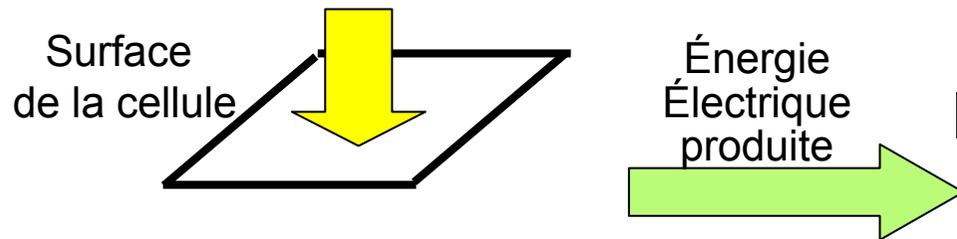




# Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous éclairage

Énergie Lumineuse incidente

$$P_{IN} = 1000 \text{ W/m}^2$$



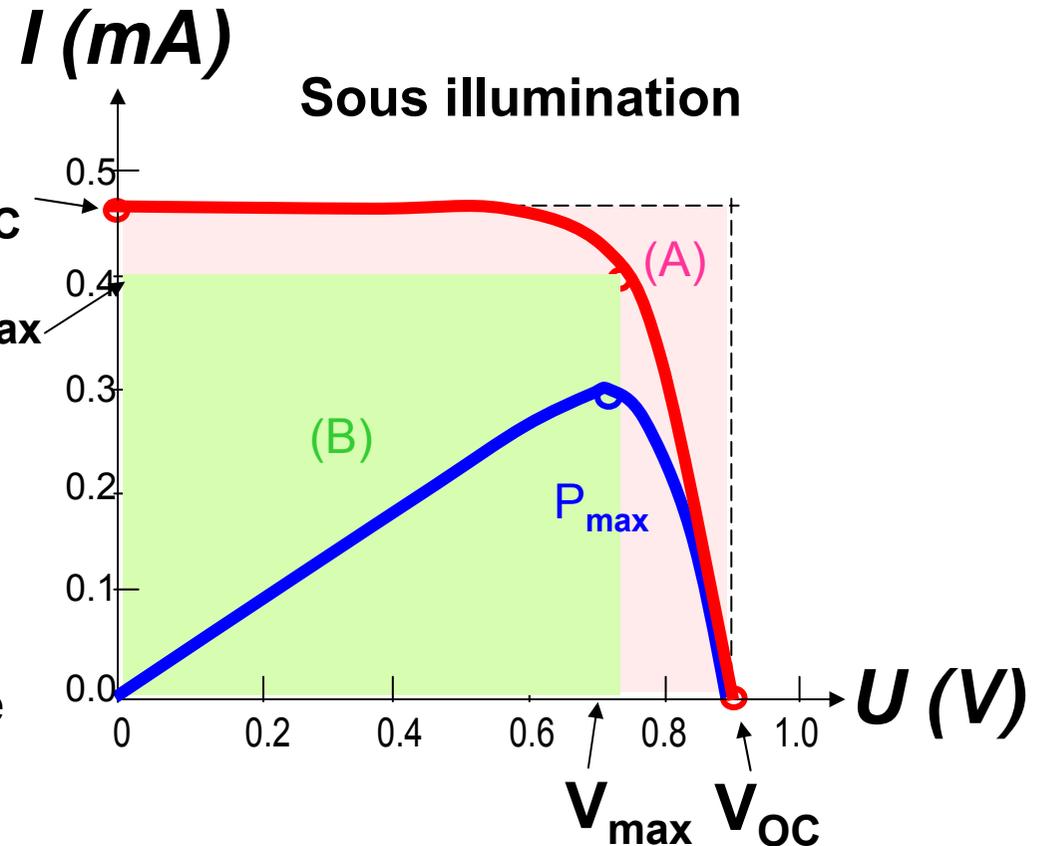
➔  $\eta$  en % = Rendement de conversion en puissance

- $\eta$  = Puissance max délivrée / Puissance lumineuse incidente

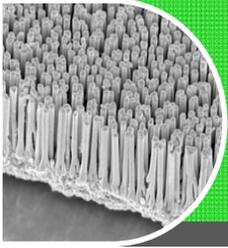
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{IN}} = I_{SC} \times V_{OC} \times ff / P_{IN}$$

- ff = Facteur de forme

$$ff = \frac{V_{max} \times I_{max} \text{ (B)}}{V_{OC} \times I_{SC} \text{ (A)}}$$



"Rendement défini pour un spectre lumineux et une intensité donnée"

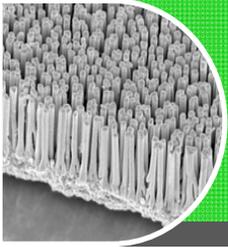


# Le photovoltaïque: Plan de l'exposé



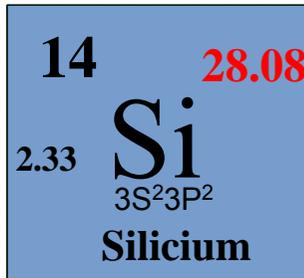
➔ **La filière Si et ses dérivés  
basée sur la jonction P-N**





# Le silicium: Quelques caractéristiques

IVB



Existe sous forme de silice ou silicates

Plus abondant dans la couche terrestre après l'oxygène (28%)



Bandgap :  $\sim 1,1\text{eV}$  à température ambiante



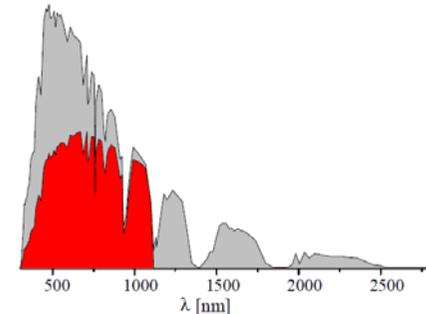
Coefficient optique d'absorption  $\alpha = 100\text{ cm}^{-1}$

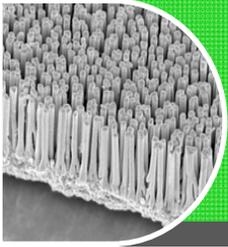
- Nécessite des épaisseurs de plusieurs centaines de microns pour absorber la majorité de la lumière incidente.



Silicium cristallin fourni par industrie microélectronique

- Silicium utilisé ne nécessite pas une pureté aussi poussée que pour la microélectronique.

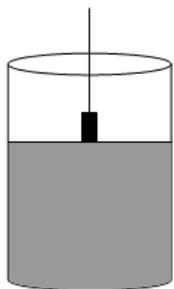




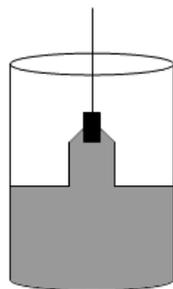
# Cellules photovoltaïques au silicium monocristallin

## ➤ Silicium monocristallin

- Procédé Czochralski (1918)



Molten Silicon

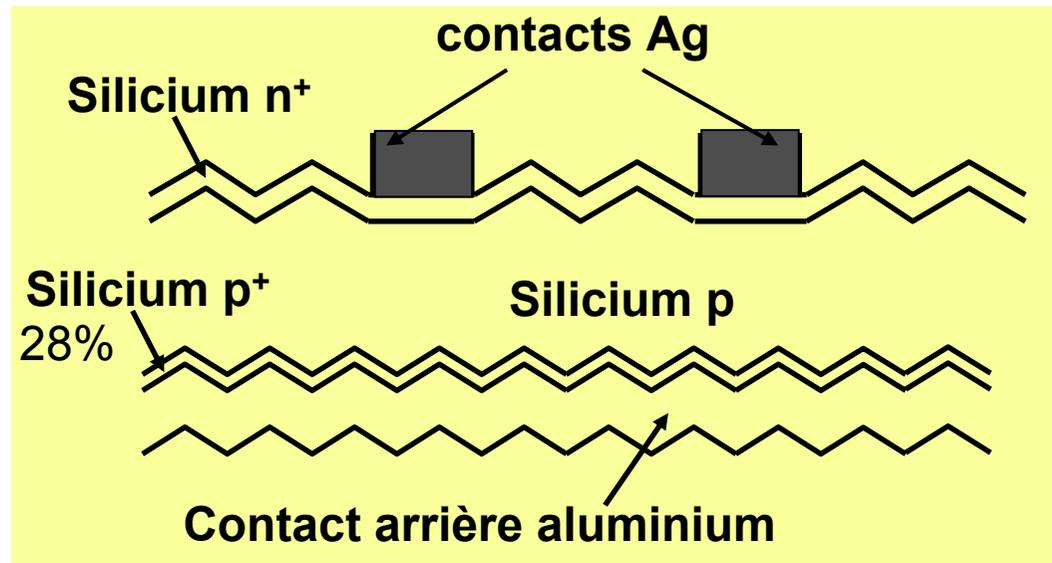


Silicon Ingot



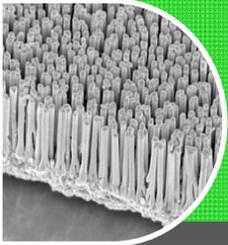
- Germe cristallisé plongé dans du silicium en fusion puis retiré en rotation du bain
- Par contrôle des vitesses de retrait, de rotation et des gradients  $T$ , on va pouvoir obtenir un monocristal de Si

## ➤ Cellule classique



- Contact arrière en aluminium, recuit pour former une zone dopée  $p^+$
- Contact supérieur en argent: contact de résistance avec Si importante

**La grille d'argent imprimée restreint le rendement à environ 14%**



# Cellules photovoltaïques au Si amélioration du rendement

## ➤ Cellule solaire UNSW

### Limitation résistance avec grille

- Sillons formés par attaque laser
- Contacts nickel, cuivre et argent
- Dopage n+ plus riche en phosphore en surface

**Rendement 16%**

## ➤ Cellule solaire « PERL »

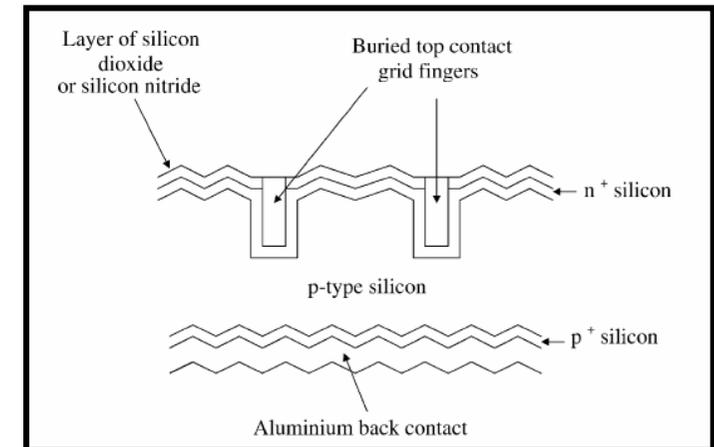
(passivated emitter rear locally diffused)

### Optimisation contact arrière

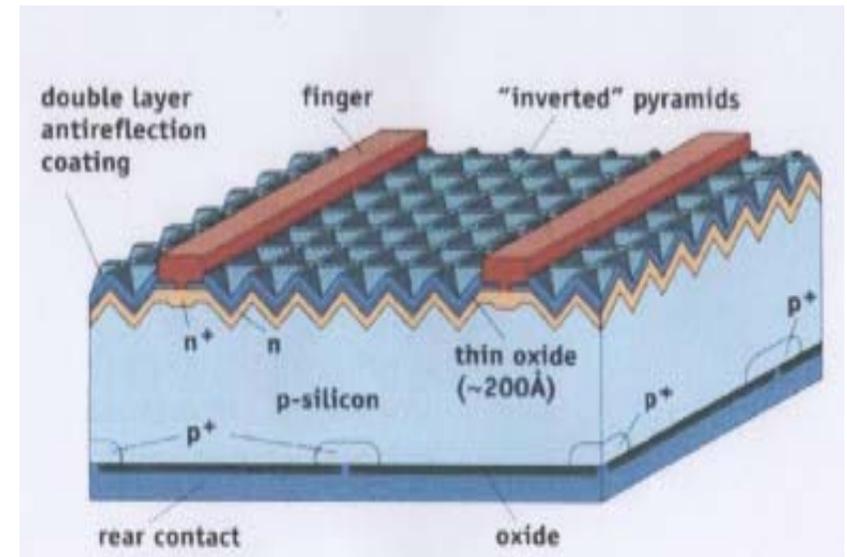
- SiO<sub>2</sub> passivation de la couche arrière  
+ meilleure réflexion lumière qu'aluminium

**Petites surfaces : rendement > 24%**

**30x30 cm : rendement > 20%**

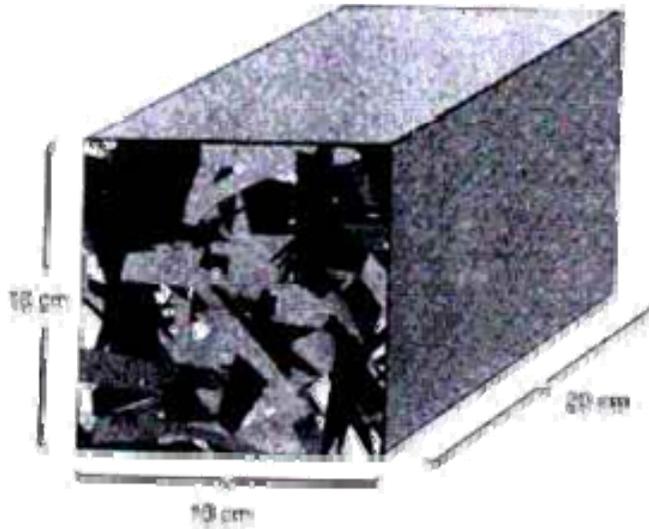
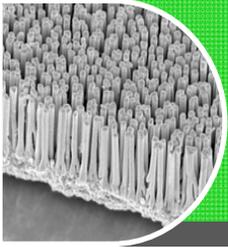


*M.A.Green & al., Technical Digest of the International PVSEC, 1994, pp.391-394*

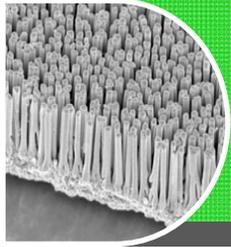


*M. Green et al UNSW (Australie)*

# Cellules photovoltaïques à base de Si polycristallin: amélioration

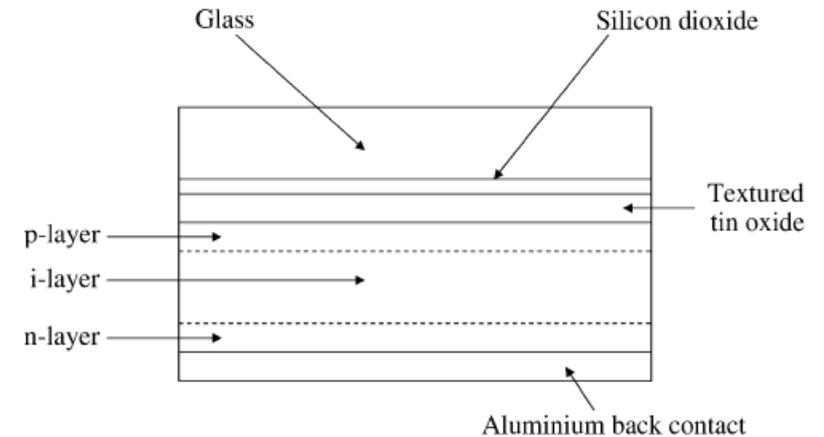


- Formation de lingots de silicium à partir de silicium fondu
- Coûts de production= **80% du Si mono**
- Rendement en moyenne **2-3% inférieurs au monocristallin**
- 55% du marché du photovoltaïque et en forte augmentation
- Considéré plus esthétique que monocristallin

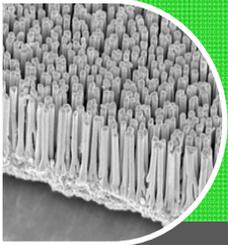


# Cellules photovoltaïques à base de Si amorphe

- CVD (chemical vapour deposition) de  $\text{SiH}_4$
- Silicium amorphe hydrogéné,  $\alpha\text{Si:H}$  alliage de silicium et d'hydrogène (5-20 % H )
- Silicium amorphe hydrogéné:  
**bandgap = 1,7 eV** (Si crist. 1,1 eV )
- Coefficient d'absorption optique:  **$>10^5 \text{ cm}^{-1}$**   
Possibilité de travailler sur couches minces de quelques microns



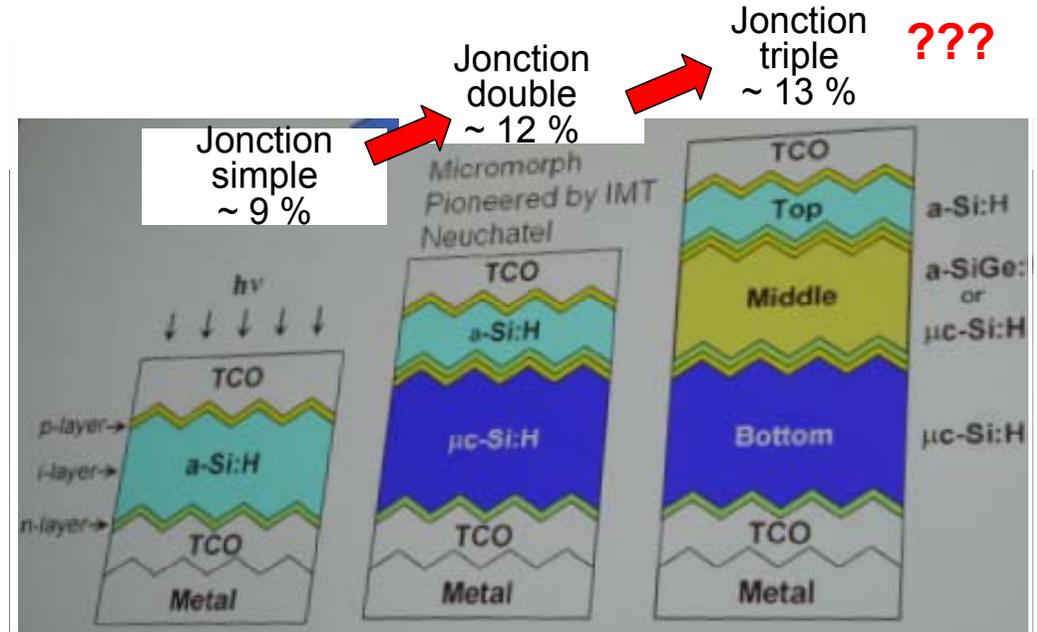
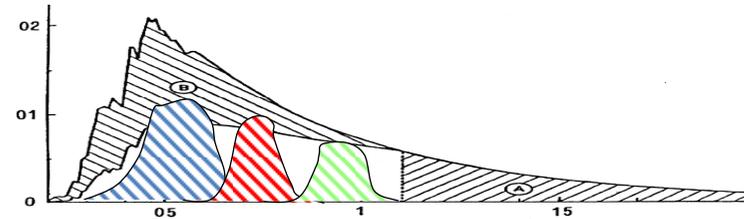
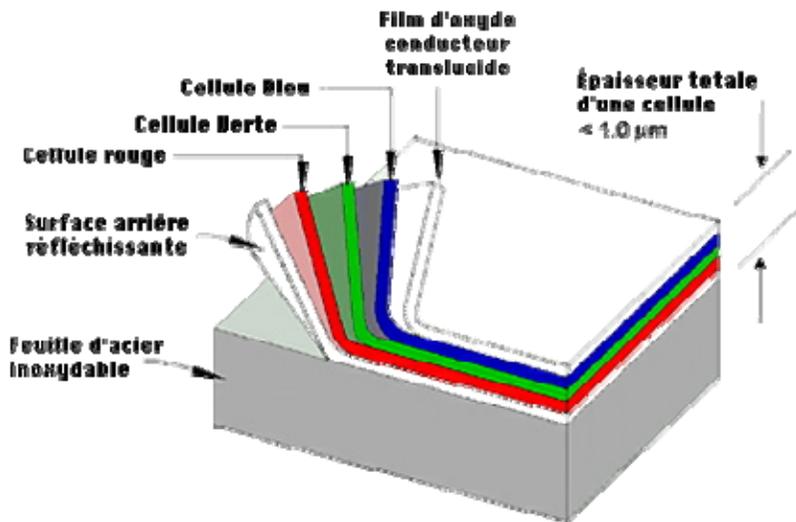
Cellule en laboratoire  $>12\%$  rendement  
mais après exposition plusieurs mois au  
soleil le rendement chute à 4-5%



# Cellules multicouches à base de Si amorphe

## ➤ Procédé multicouches

- 3 couches séparées en silicium amorphe de type P-I-N
- Permet de convertir lumière visible et une partie des rayons UV et IR avec efficacité optimale

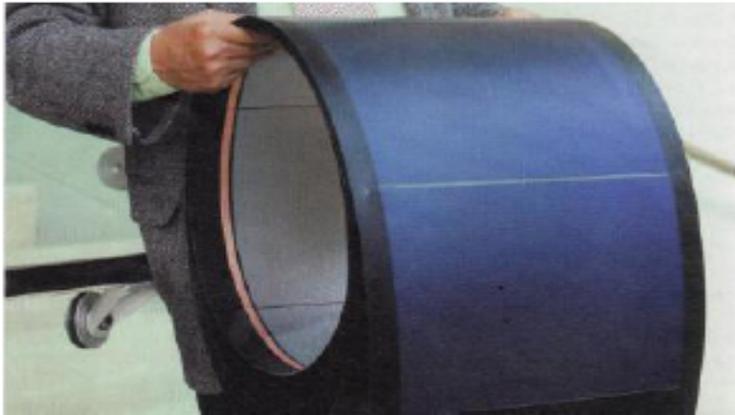


Alliage avec Ge = band-gap ↘  
 Alliage avec C = band-gap ↗

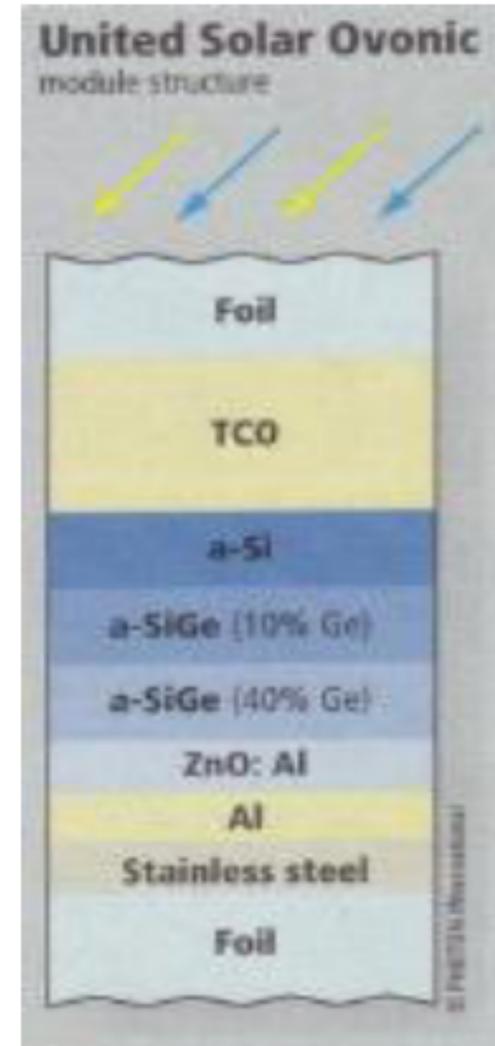
Record de puissance pour le silicium amorphe avec cellule **record à 13% rendement**

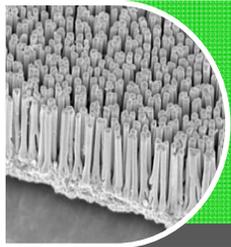
# Modules photovoltaïques flexibles et légers à base de Si amorphe

Modules photovoltaïques flexibles et légers



Source Photon Magazine March 2009





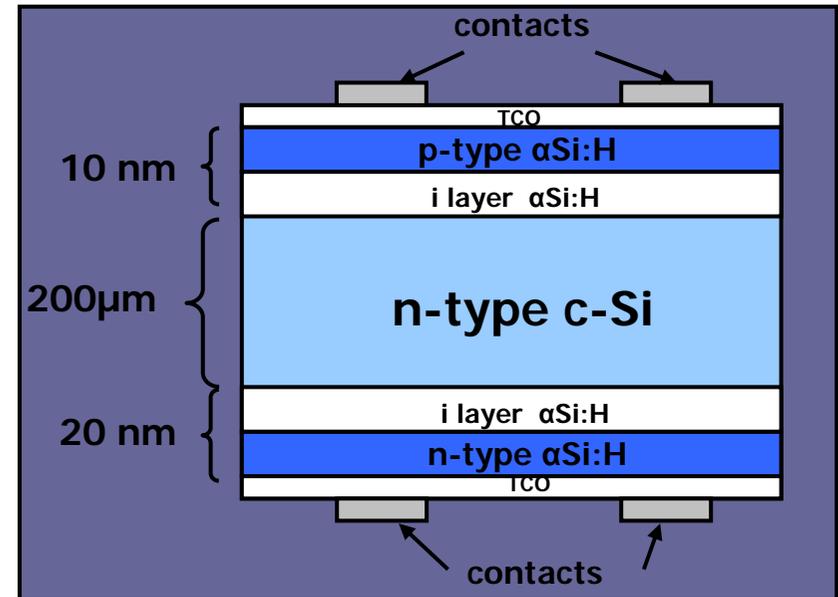
# Cellule HIT (hétérojonction à couche mince intrinsèque)

- Si amorphe déposé de part et d'autre d'une couche de Si monocristallin
- Cellule symétrique
- Procédé basse température:
  - toutes les étapes  $<200^{\circ}\text{C}$

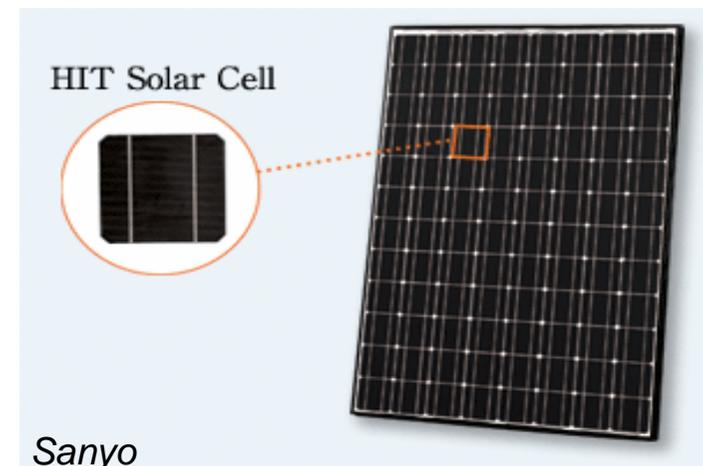
## Intérêts de cette structure:

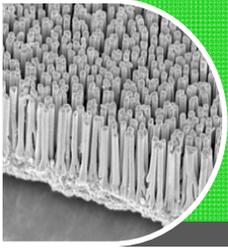
- Deux plans d'entrée des photons
- Rendements importants

Rendement sur 10x10 cm : **>21%**  
Rendement sur 80x120 cm: **18,4 %**



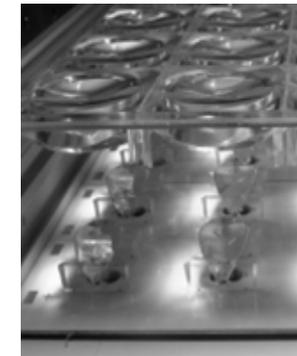
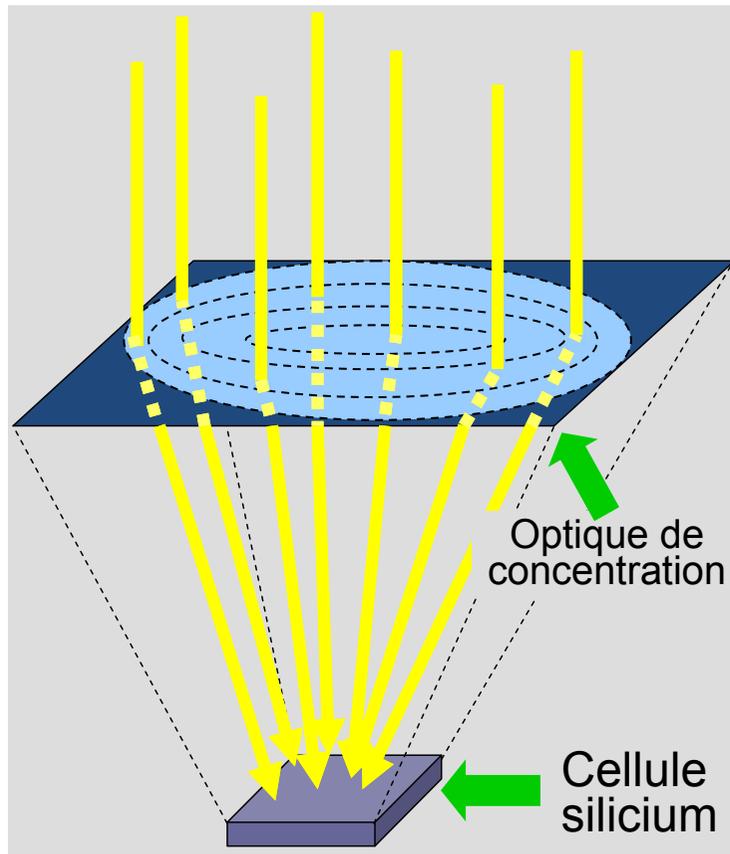
*Technical Digest), Jeju, Korea 2001, pp.289-290*





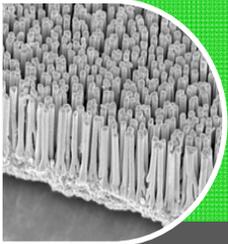
# Optimisation du rendement: Cellule à concentration

## ➔ Cellule à concentration



La société  
Allemande  
Solar Tec AG

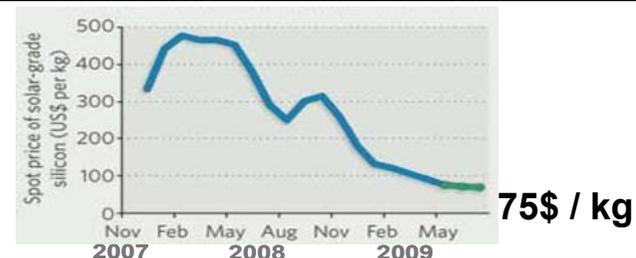
**Augmente le rendement  
des cellules:  
15 → 30%**

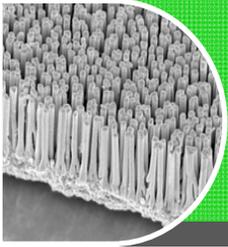


# Filière silicium rendement/coût de production

Technologie	Rendement	Coût
Si monocristallin	16 → 23% (commercial)	+++ → ++++
Si polycristallin	12,8% (commercial)	++
(Ruban Si)	10-12% (commercial)	++
Si amorphe	Classique 4-5% (commercial)	+
	Multi-jonction >13% (commercial)	++
Cellules HIT	10cmX10cm >21% 80cmx120cm 18,4% (pilote)	++

➔ L'industrie PV tend à devenir autonome au niveau du Si





# Autres systèmes en dehors du Silicium: Composés S.C des colonnes III / V

		IIIB	IVB	VB	VIB
		5 B	6 C	7 N	8 O
		13 Al	14 Si	15 P	16 S
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

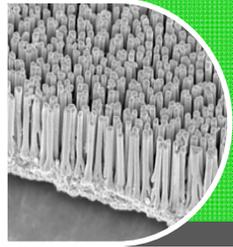
↑ (GaAs, InP, GaSb)
   
↑ CdTe

## ➤ Composés III/V (GaAs, InP, ..)

- **Gaps idéaux**
  - ✓ GaAs :  $E_g = 1,424\text{eV}$
  - ✓ InP:  $E_g = 1,34\text{eV}$
- **Coefficient d'absorption optique**
  - ✓ Élevé: couches à  $30\ \mu\text{m}$
- Coût élevé

## ➤ Composés II/VI (CdTe,..)

- **Gap:  $E_g = 1,44\text{eV}$**
- **Coefficient d'absorption optique**
  - ✓ Élevé:  $> 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$
- Toxicité du Cd



# Cellules photovoltaïques AsGa/InP

➤ Jonction simple p-n : AsGa et InP

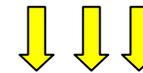
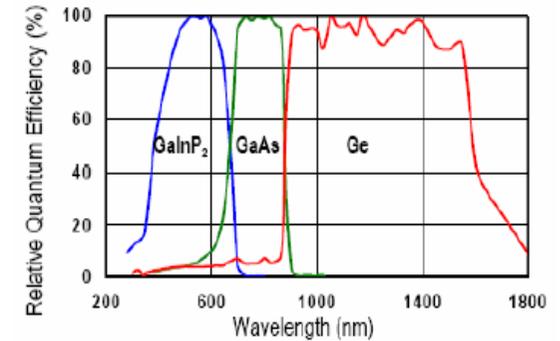
**Rendement record : 25%**

➤ Jonction multiples

- Agences spatiales travaillent actuellement sur des cellules multi jonctions avec pour objectif des rendements de 40 à 50 %

➤ Coûts astronomiques

- Applications spatiales

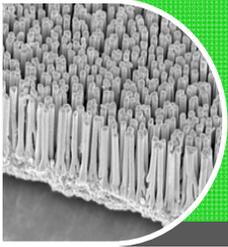


n	J1 – AlGaInP 2,16 eV	p
p	J2 – GaInP 1,88 eV	n
n	J3 – AlGaInAs 1,6 eV	p
p	J4 – GaInAs 1,405 eV	n
n	J5 – GaInNAs 1,18 eV	p
p	J6 - Ge 0,661 eV	n

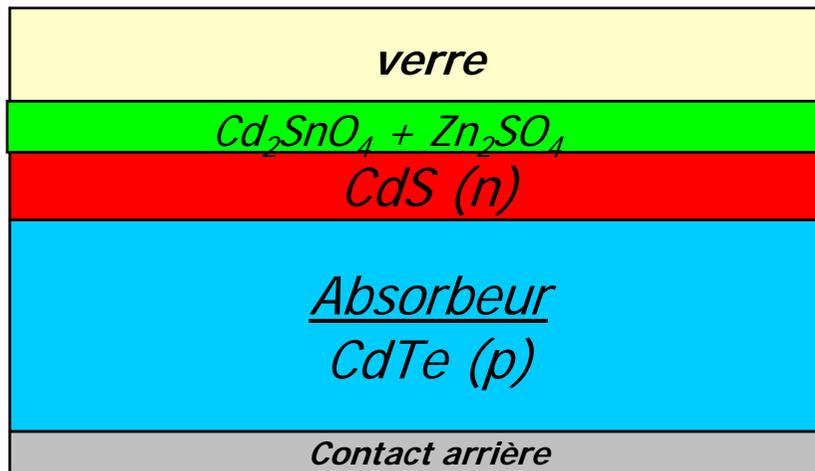
*M.Meusel & al., Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2004, pp. 3581-3585*

**Cellule multijonctions**  
**Rendement record 41%**

# Autres cellules photovoltaïques en développement



## ➤ Cellules CdTe/CdS

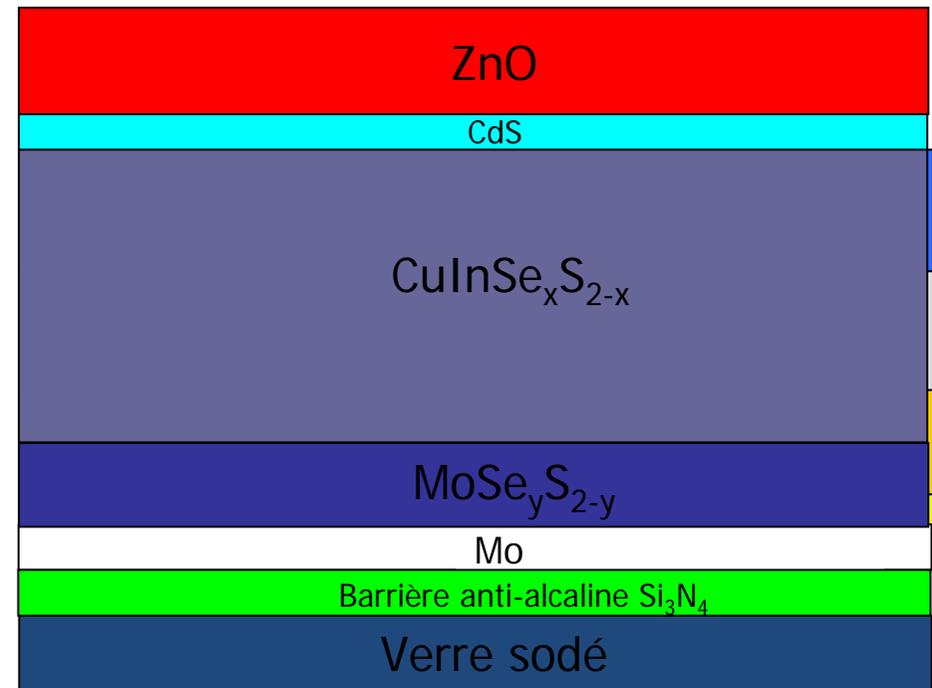


- jonction CdTe/ $Cu_2Te$  instables  
remplacement par CdS
- **Rendement > 10%**
- Meilleur rendement en remplaçant  $SnO_2$  par  $Cd_2SnO_4$  (transmission ↗ )

FIRST SOLAR INC.  
0.98 \$ per W

## ➤ Cellules $CuInS_2/CdS$ (CIS-CIGS)

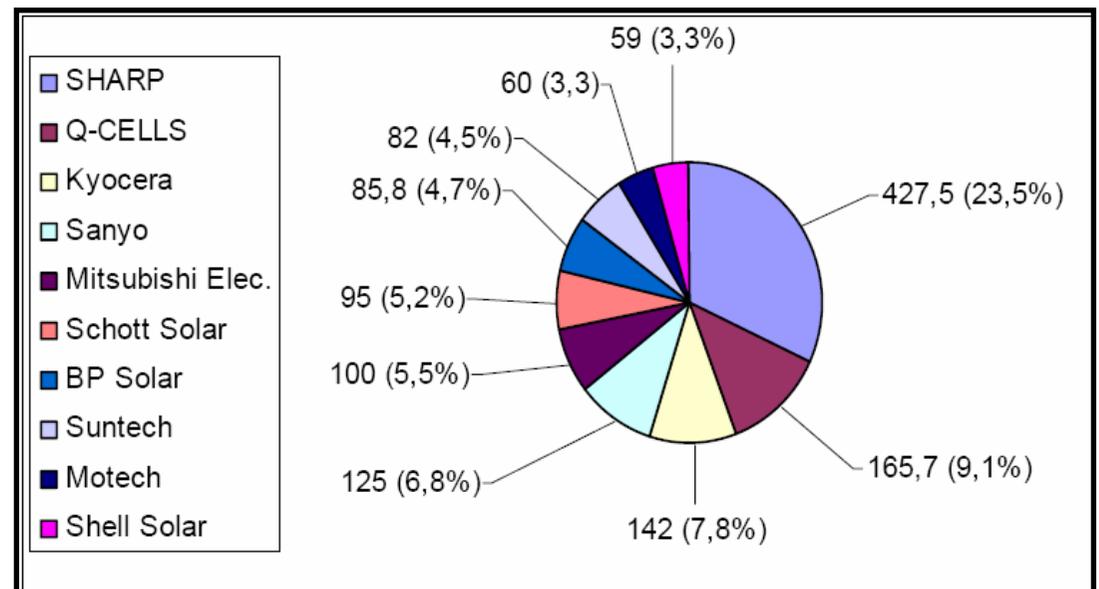
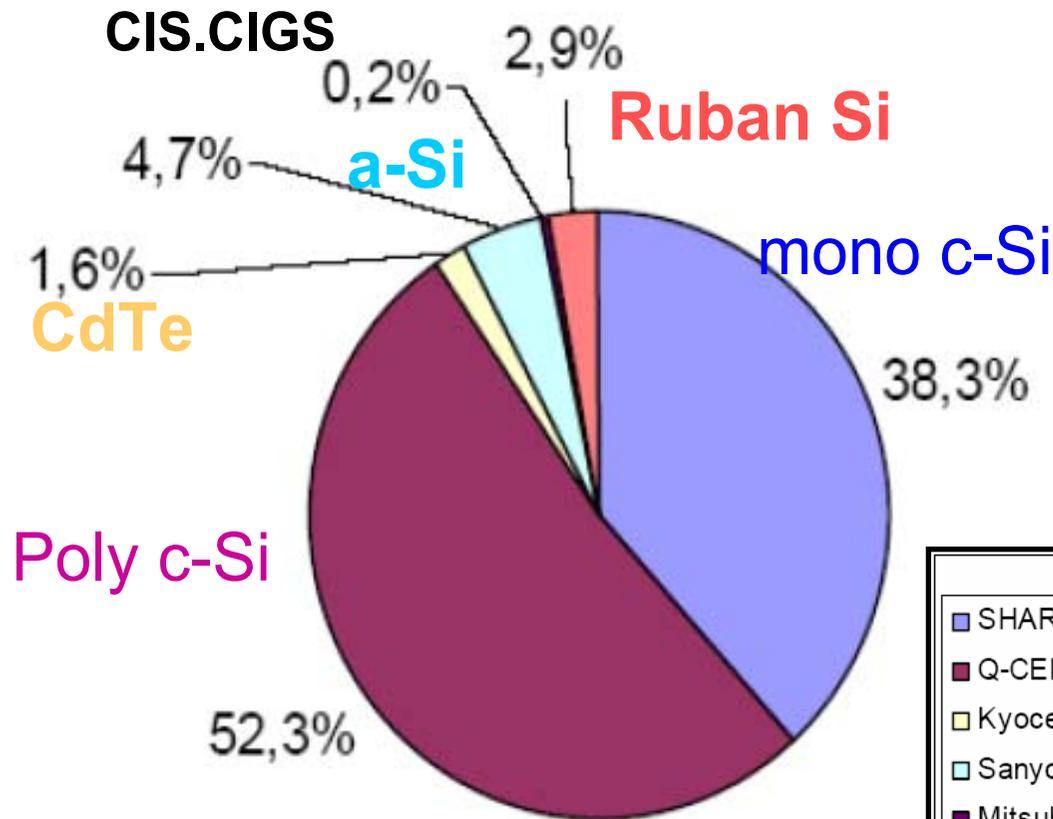
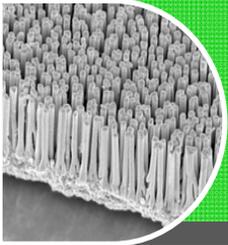
- Procédé Shell Solar (méthode SEL)

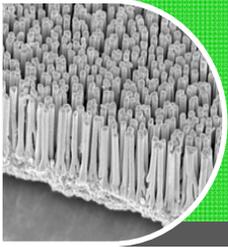


**Rendements ~ 12% (format 30x30cm)**

- Procédé CISEL (CNRS-EDF)

# Le Marché et les acteurs des cellules PV inorganiques





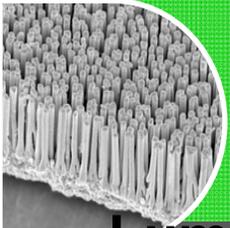
# Le photovoltaïque: Plan de l'exposé



**La filière cellules à colorants ou  
cellules de Graëtzel (photosynthèse..)**  
(inspiration de la photosynthèse)

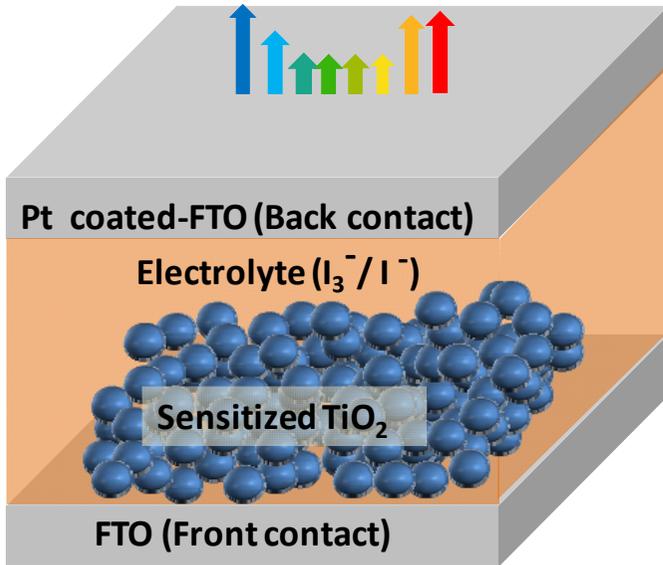


**Cellules organiques basées  
sur la jonction pn**



# Cellules à colorant (DSSC) ou cellule de Grätzel :

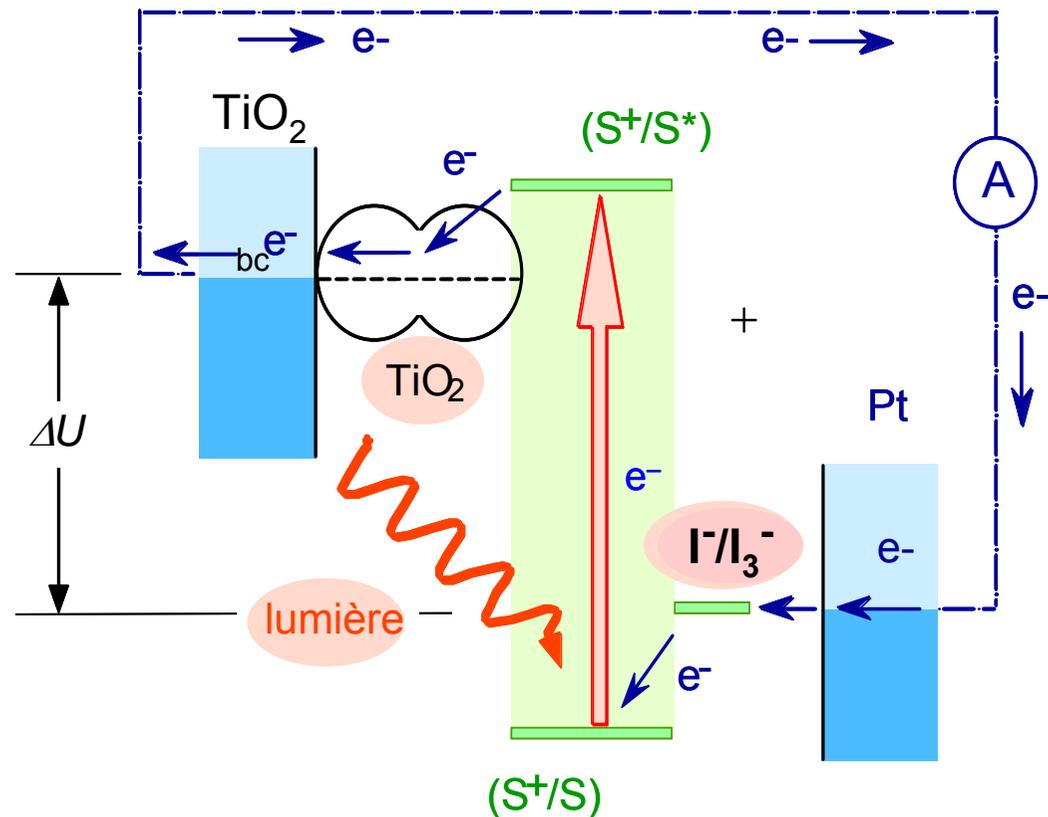
Lumière transmise



Lumière incidente



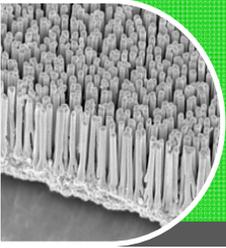
## Principe de fonctionnement d'une cellule de Graetzel



**1- Photoexcitation :**  
 $\text{colorant} + h\nu \rightarrow \text{colorant}^*$

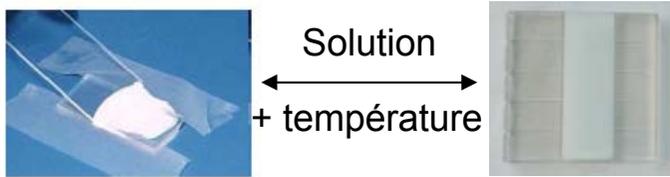
**2- Transfer de charge :**  
 $\text{colorant}^* + \text{TiO}_2$

**3- Réduction du colorant oxydé;**  
 $\text{colorant}^+ \text{ S}^+/\text{S}$

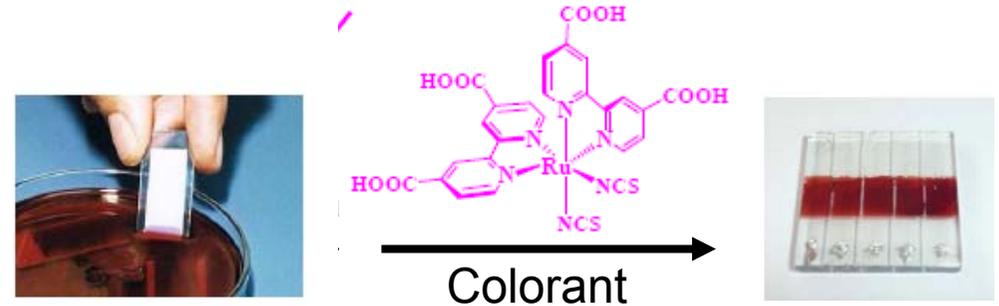


# Différentes étapes d'assemblage d'une cellule à colorant

## ➤ Dépôt de $\text{TiO}_2$ nanométrique

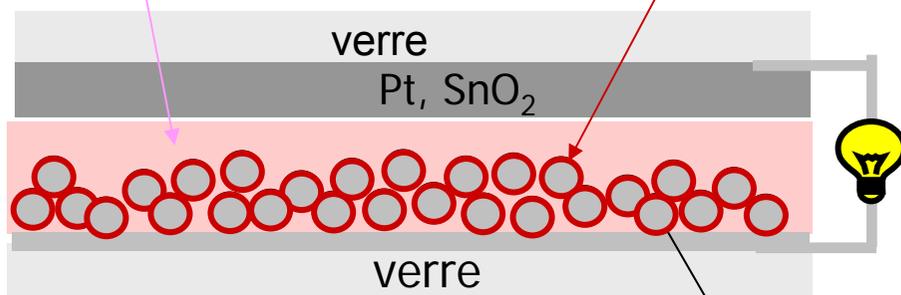


## ➤ Adsorption du sensibilisateur



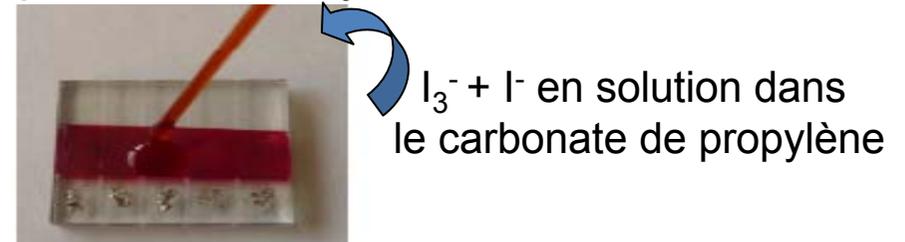
## Électrolyte ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ )

## SENSIBILISATEUR (COLORANT)



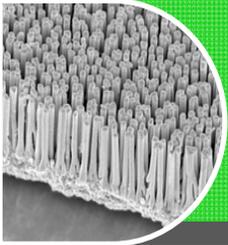
OXIDE SEMI-CONDUCTEUR  
 $\text{TiO}_2$

## ➤ Dépôt de l'électrolyte



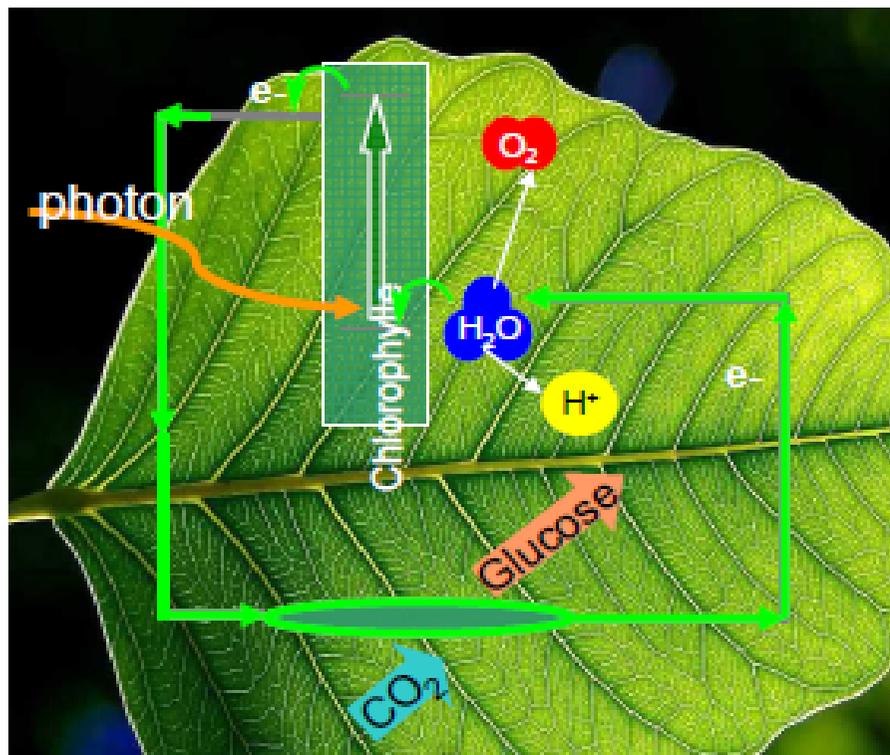
## ➤ Mise en place de la contre électrode de Pt





# Les cellules de Graetzel et leur analogie avec la photosynthèse

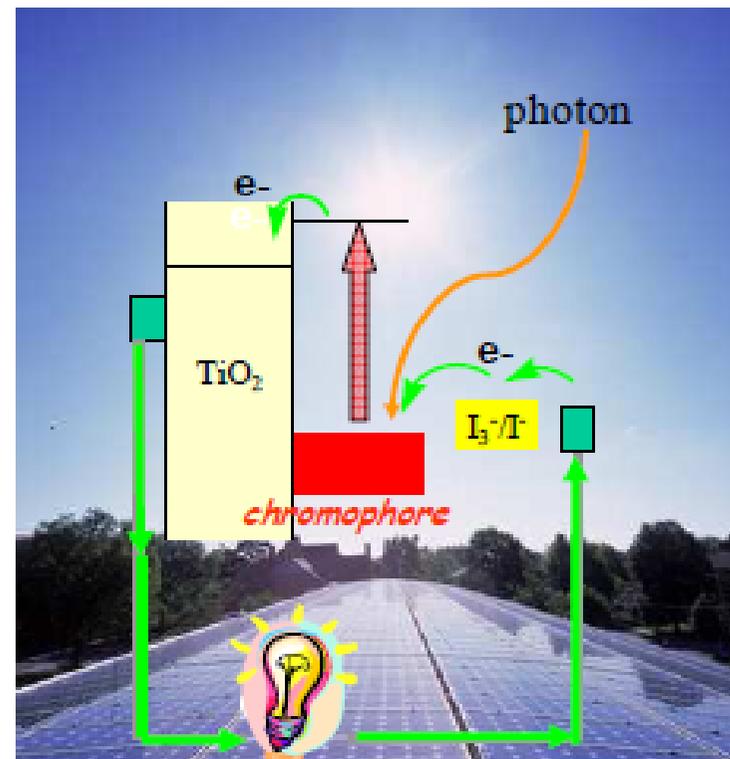
Conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique



La photosynthèse des plantes

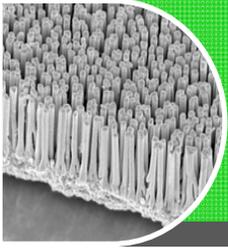
0.2-0.3%

Conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique



La conversion photovoltaïque

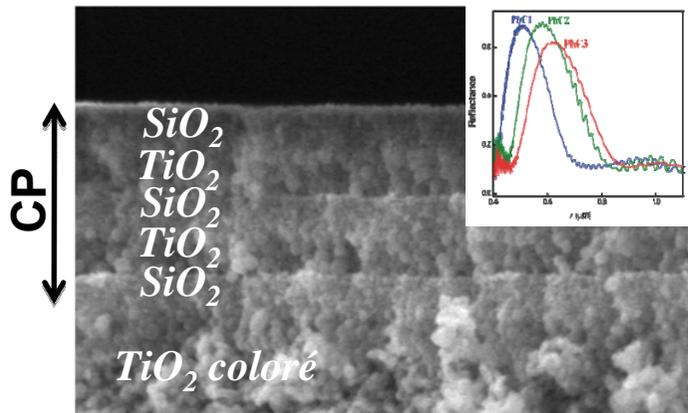
10%



# Stratégies développées pour augmenter le rendement des cellules DSSC

Amélioration des propriétés de confinement de la lumière dans la cellule

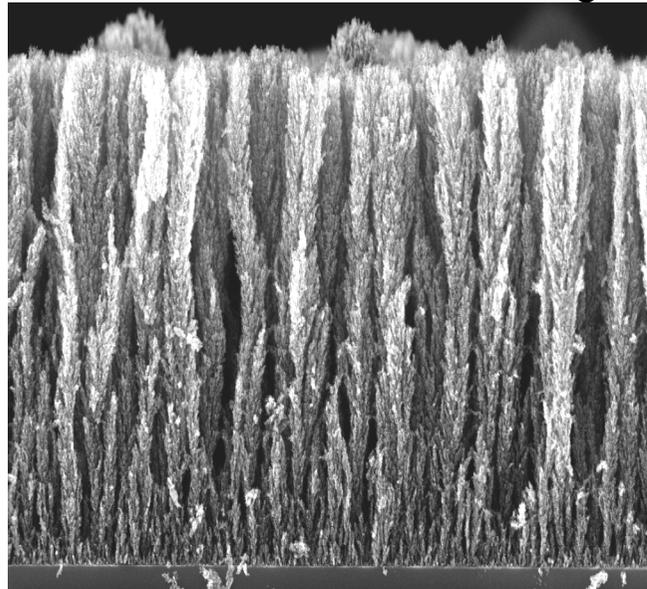
- Couches réfléchissantes
- Incorporation de cristaux photoniques de périodicité contrôlée



Modification des propriétés opto-électroniques de TiO<sub>2</sub>

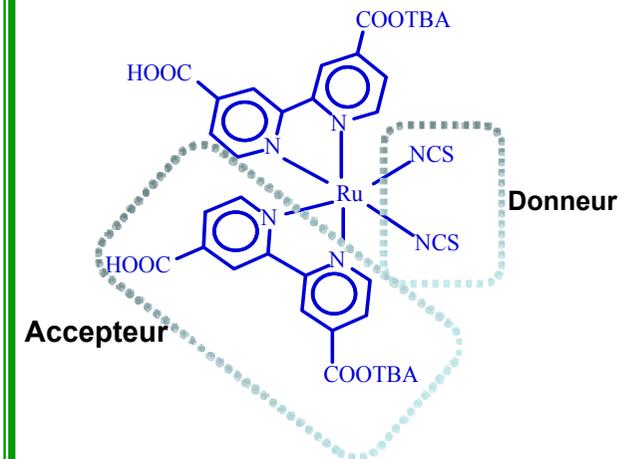
- Réduction de la dimensionnalité des particules
- **Dopage de TiO<sub>2</sub>**

Meilleure collection des charges



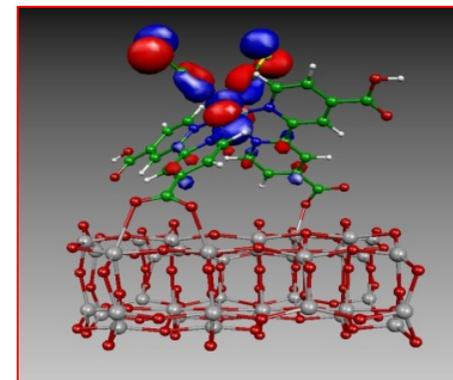
Introduction de nouveaux types de colorants

- Stables thermiquement et sous l'action de la lumière
- Coefficient d'extinction molaire élevé
- Absorption panchromatique

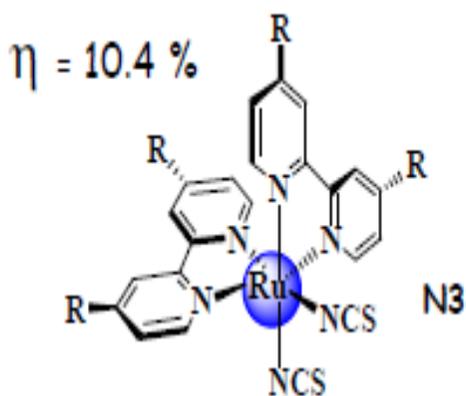


# Sensibilisateurs à base de complexes organo-métalliques

- Large couverture spectrale
- Puissant donneur d'électron à l'état excité
  - (État excité de haut niveau d'énergie)
- Puissant oxydant à l'état fondamental
  - (oxyder le médiateur redox ( $S^+ + I^- \rightarrow S + I_3^-$ ))
- Longue stabilité photochimique et électrochimique

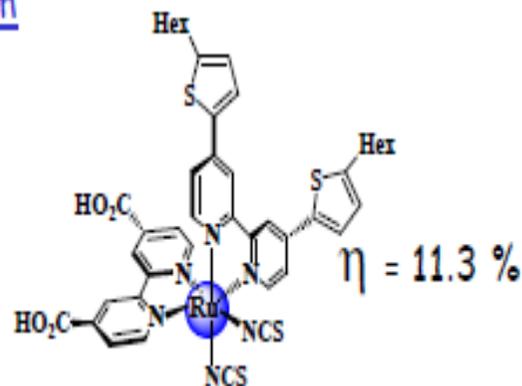


## ☀ Complexes de ruthénium



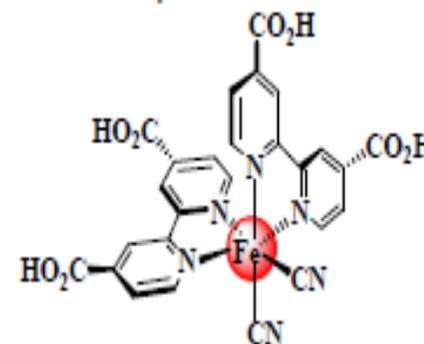
R =  $CO_2H$ ; Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737

R =  $PO_3H_2$ ; Odobel, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 6855



Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720

## ☀ Complexes de fer



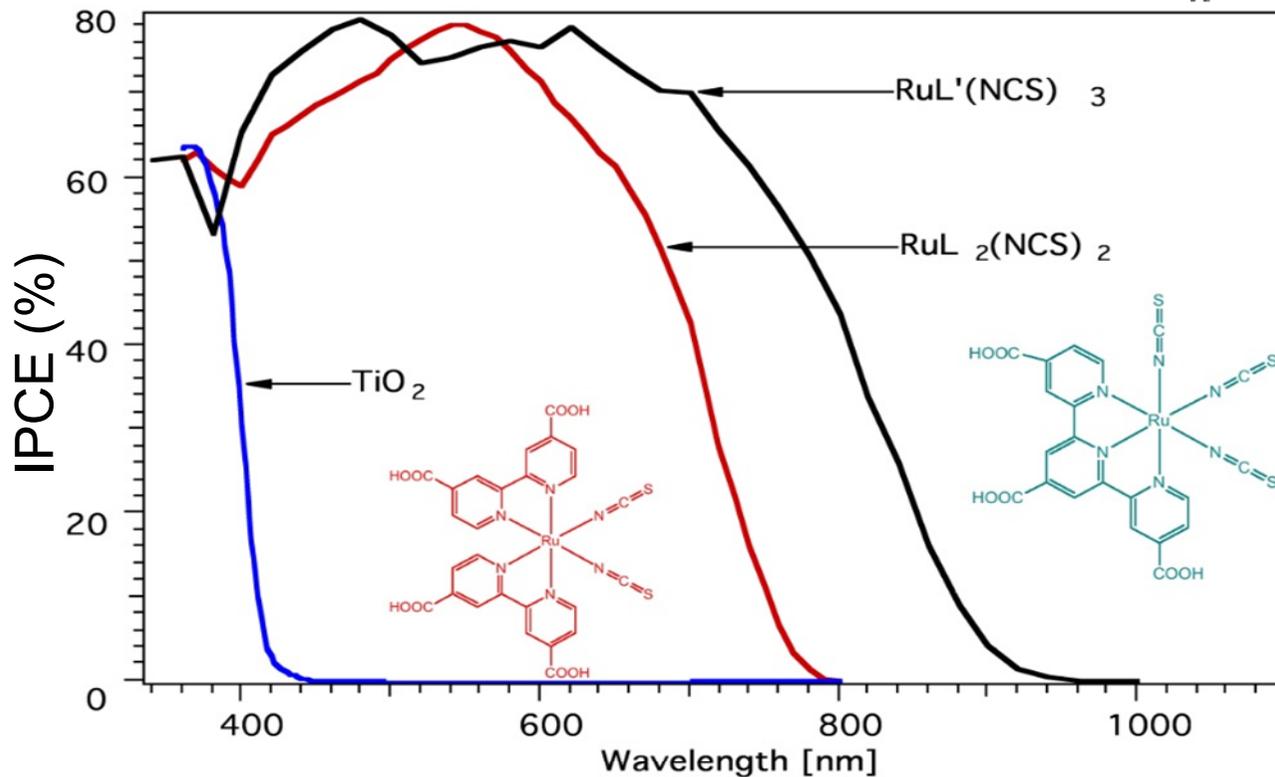
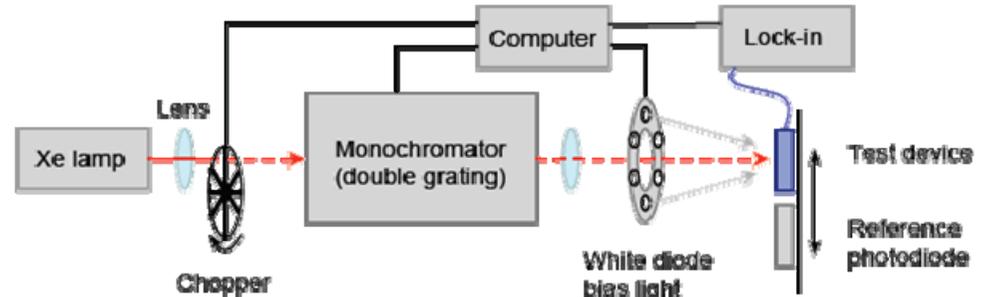
$\eta = 0.1 \%$

Ferrere, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 843

# Rendement quantique externe (IPCE)

➤ Rendement de conversion d'un photon d'énergie  $\lambda$  en électron

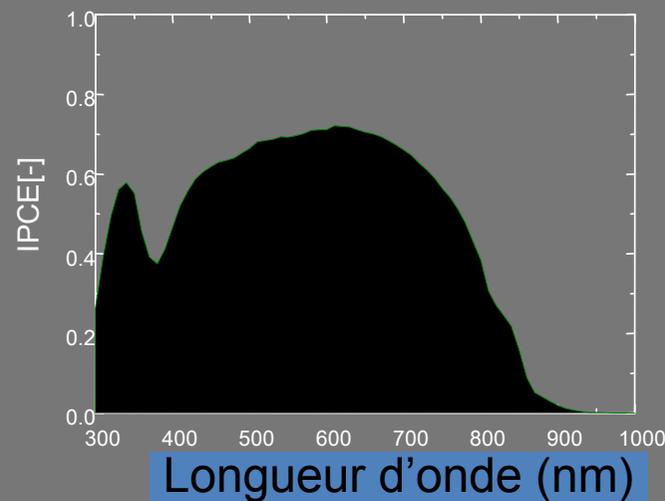
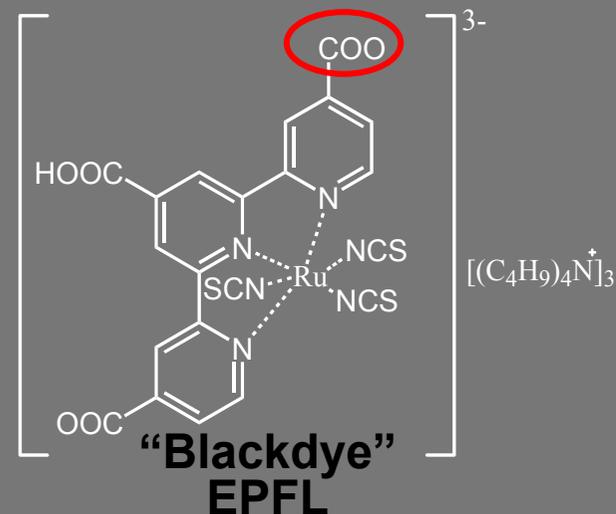
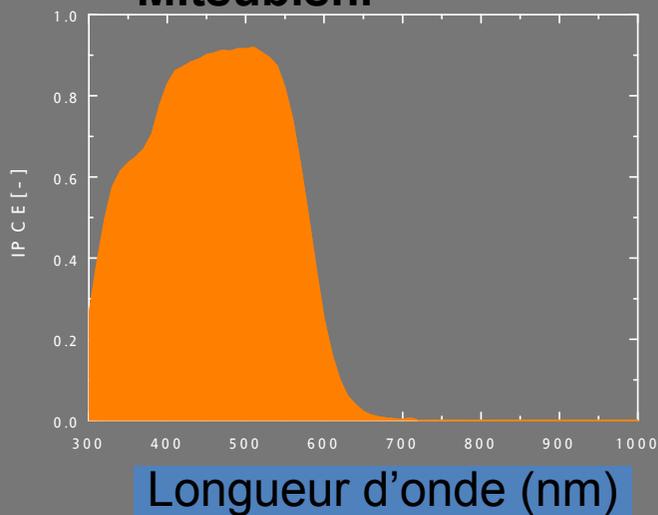
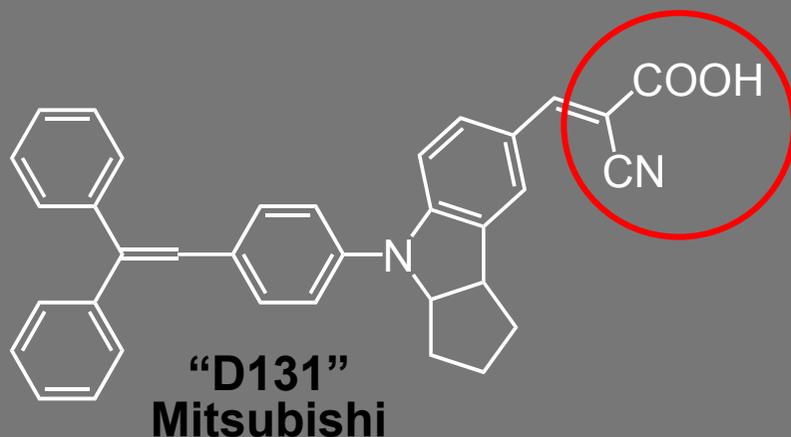
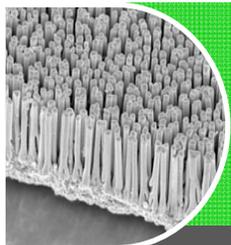
$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{nb d'électrons collectés}}{\text{nb de photons incidents}} =$$



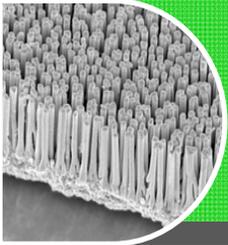
Extension de la conjugaison  $\pi$  dans les groupements accepteurs permet de déplacer la conversion vers le rouge (déplacement bathochrome)



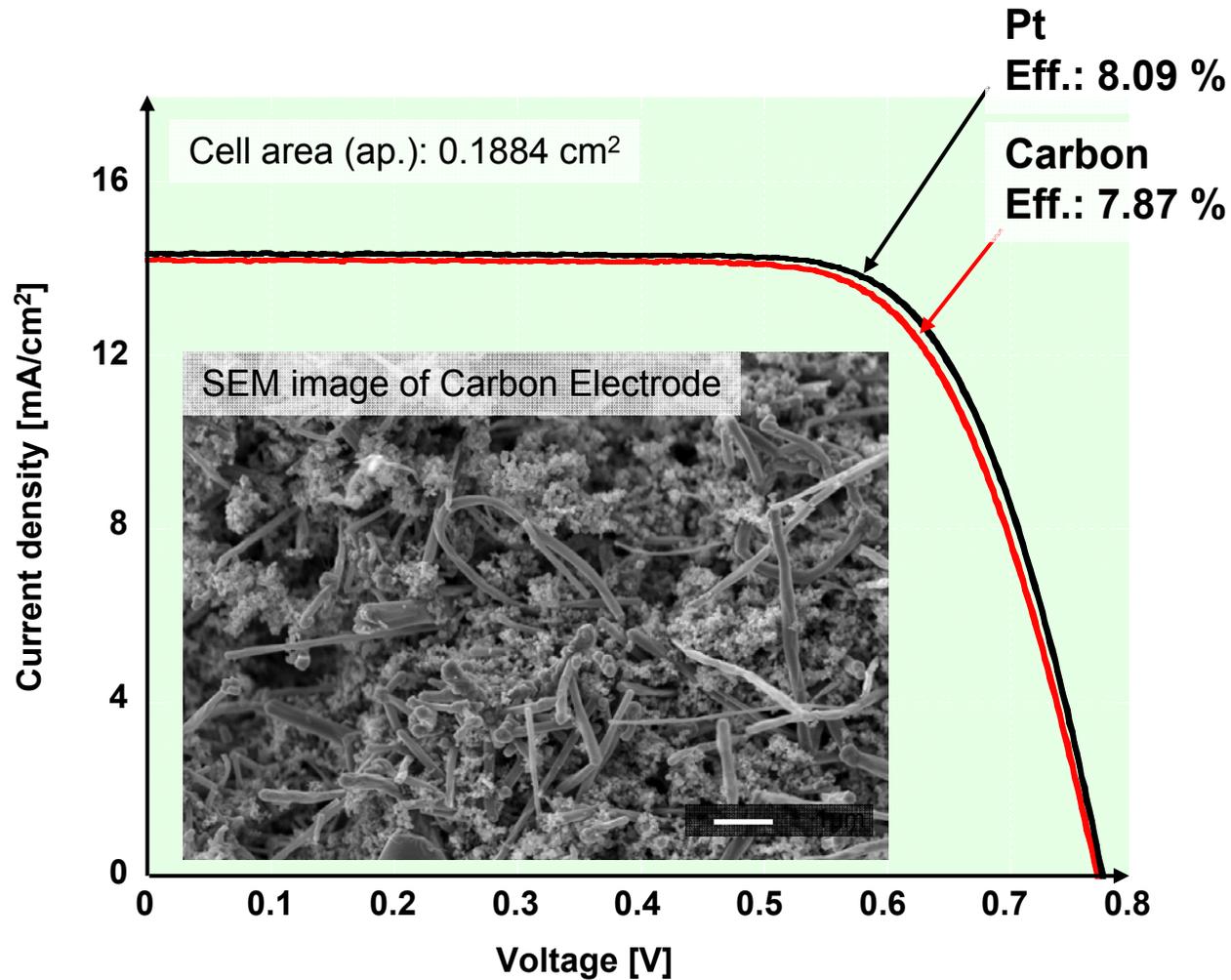
# Cellules DSSC utilisant un cocktail de colorants



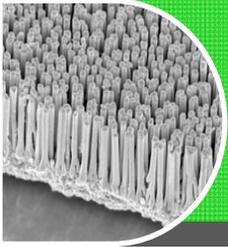
$\eta = 9.5\%$



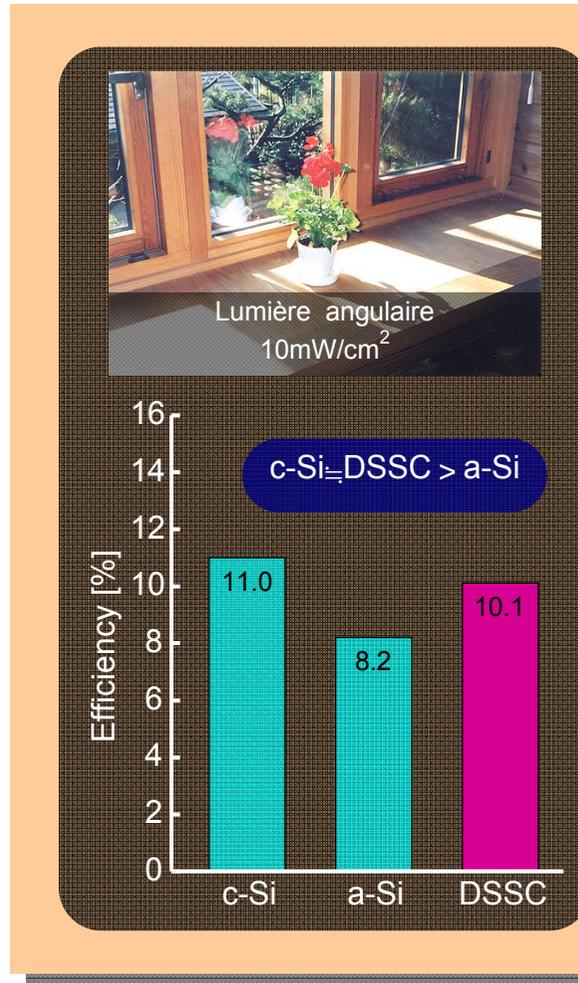
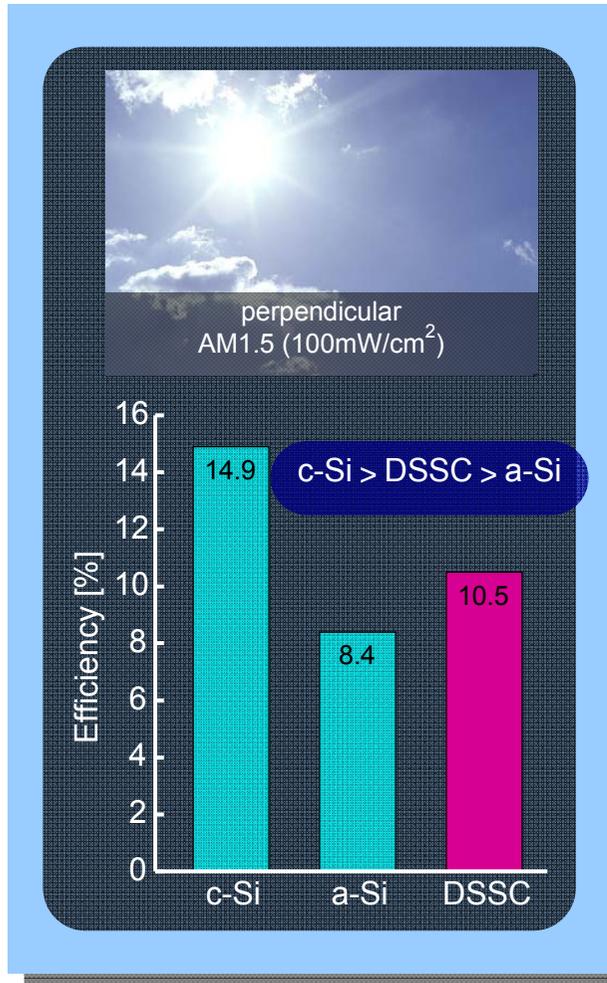
# Performance d'une cellule à colorant utilisant une contre électrode en carbone



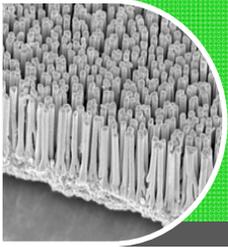
Avantage au niveau du coût



# Efficacité des cellules solaires sous différentes conditions d'éclairage



**DSSC est efficace sous différentes conditions**



# Cellule à colorant: DSSC

## Conclusions

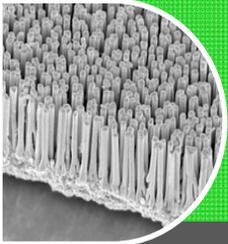
- Repose sur un principe analogue à la photosynthèse
- Rendements actuels 11.8% en laboratoire  
↳ 10 % en modules commerciaux

### AVANTAGES

- Cellule de faible coût ~ 1€ / Wp
- Substrat rigide et flexible
- Production à coût énergétique faible (procédé simple)
- Performances peu sensibles à la température et à l'angle d'incidence
- Cellules de couleurs variables selon le colorant  
Marient efficacité énergétique et « design »



# Quel futur pour les cellules à colorant?



*Facade du Capricorn Haus (Allemagne) fabriqué à partir de DSSC*



*Toyota Dream House*



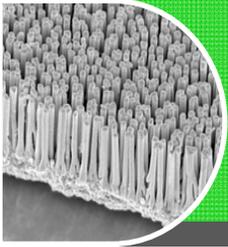
*Reproduction de Gattermann und Schossig Architekten*



**Series connected  
64 DSC cells**

(courtesy Aisin Seiki, Japan)

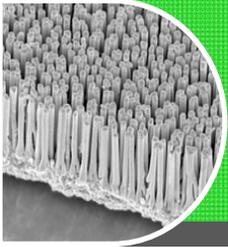




# Le photovoltaïque: Plan de l'exposé



➔ Cellules organiques basées  
sur la jonction P-N



# Les cellules photovoltaïques organiques: Polymères conjugués (donneurs et accepteurs)

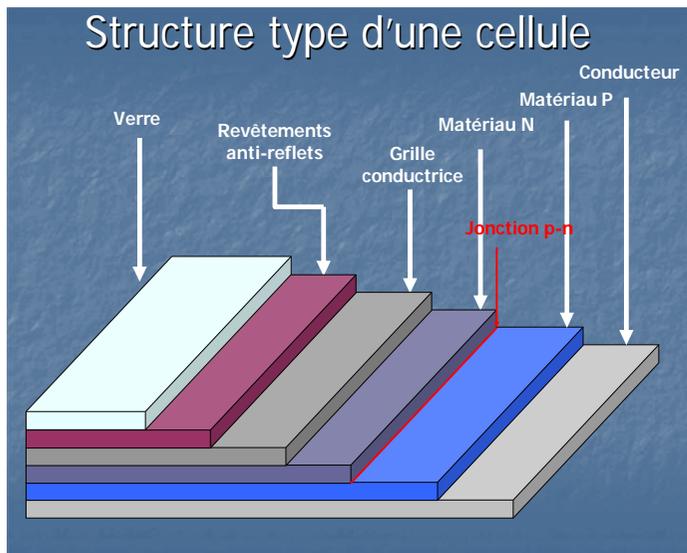
Inorganique



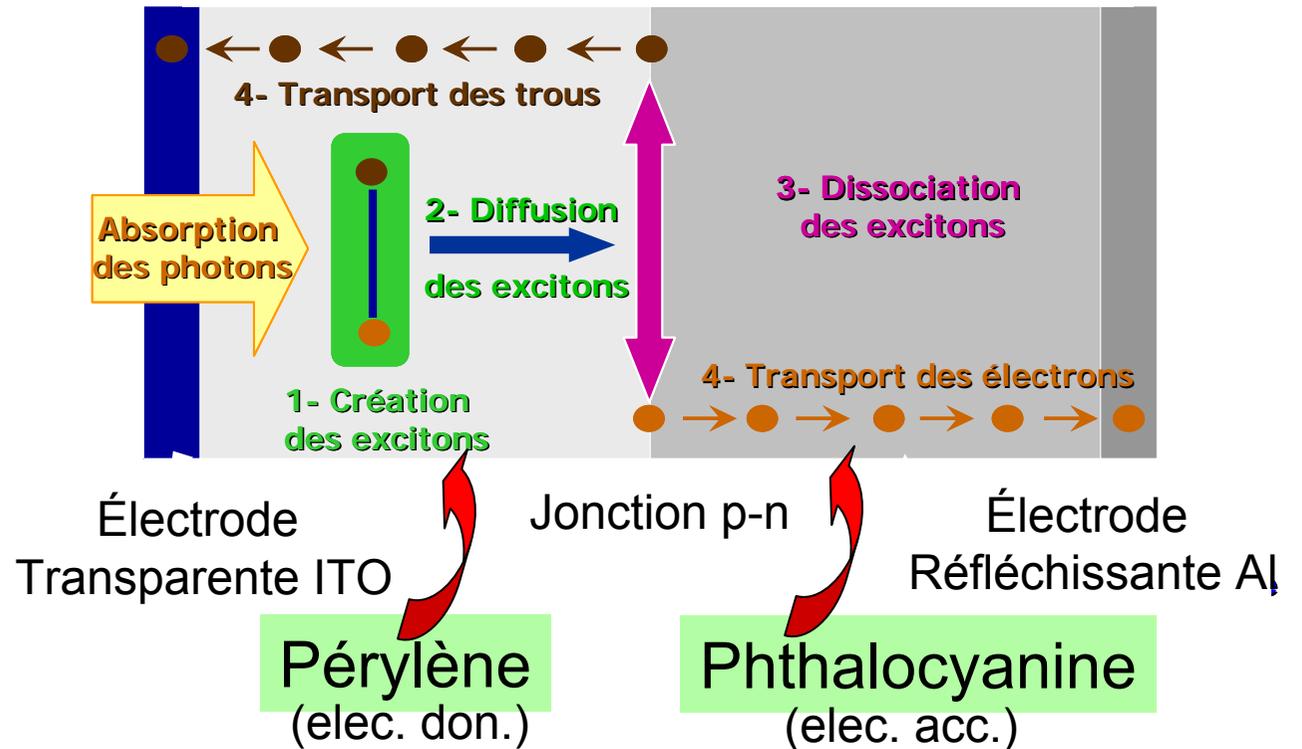
Organique

conducteur  
de type n

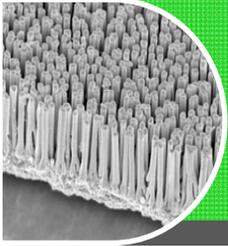
conducteur  
de type p



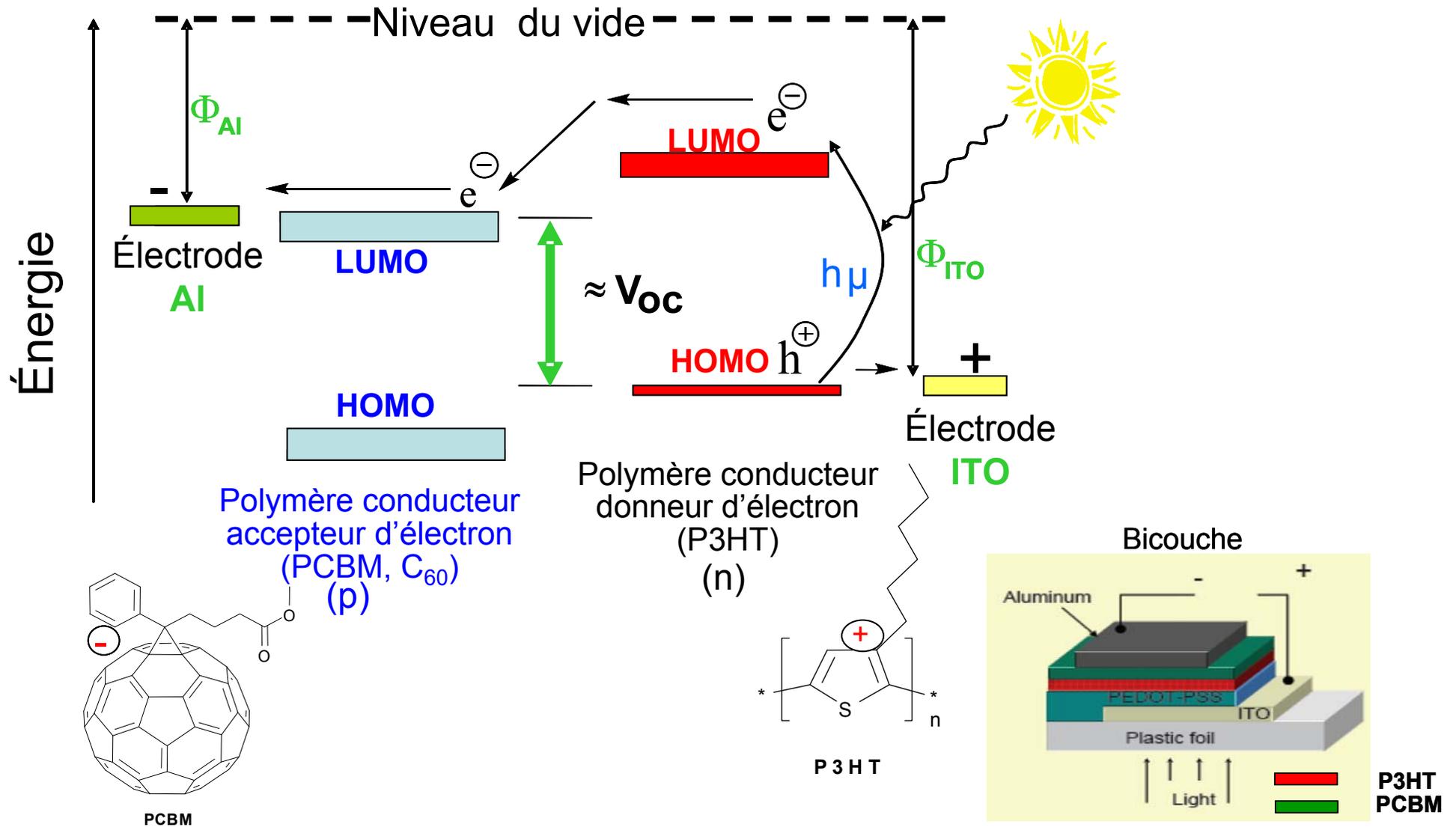
*Basée sur la jonction p-n*



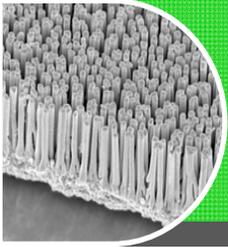
Polymères conducteurs



# Cellule photovoltaïque organique: fonctionnement

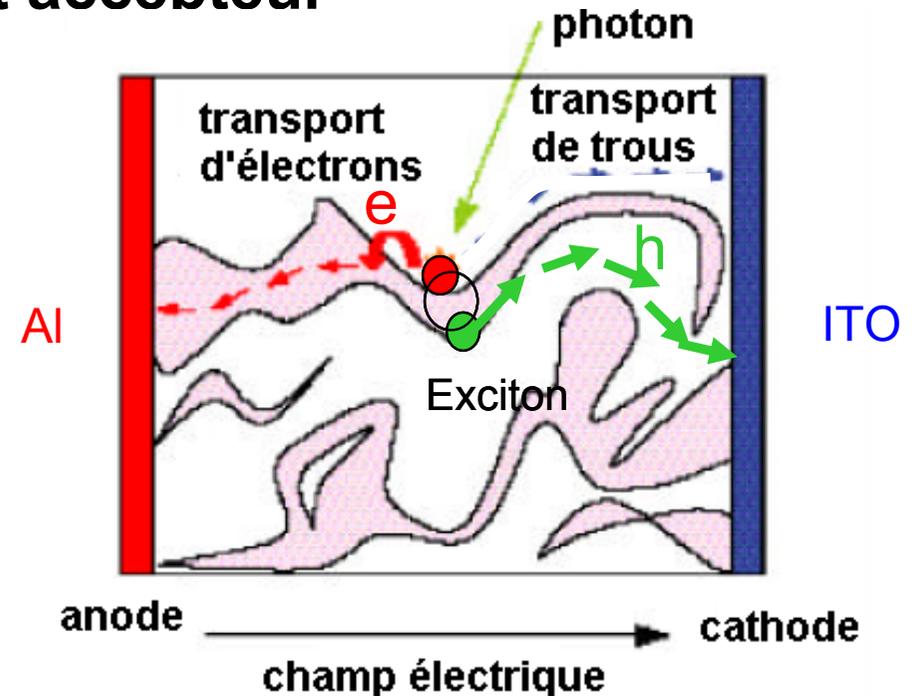


# Cellules PV organiques: Réseau interpénétré de polymères



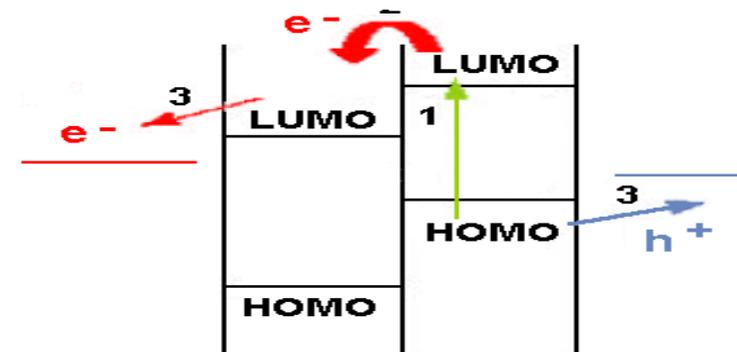
## ➤ Mélange du polymère donneur et accepteur à l'échelle nanométrique

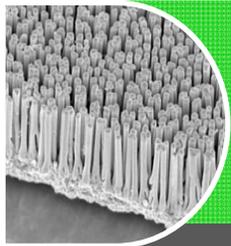
- Maximiser les interfaces entre Matériaux donneurs et accepteurs
- Réduire la distance entre les 2 phases jusqu'à la longueur de diffusion de l'exciton (10 à 20 nm)



## ➤ Choix de collecteurs de courant appropriés

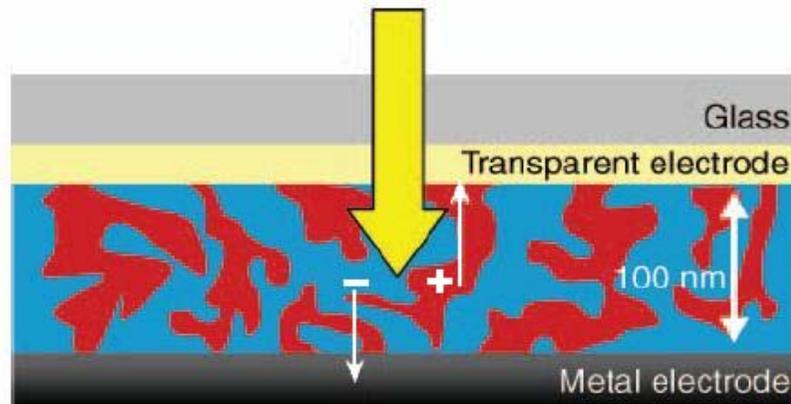
- Assurer que les électrons et trous voyagent vers l'anode et la cathode



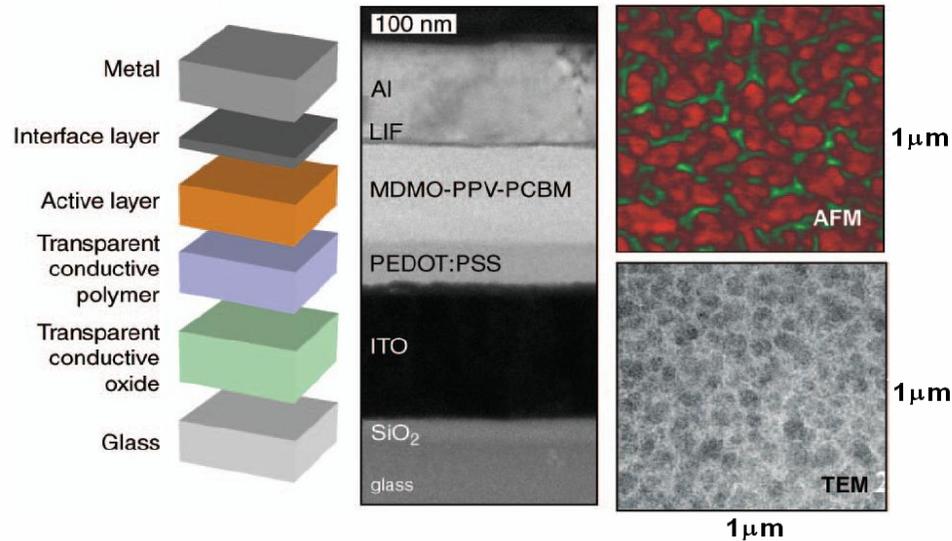
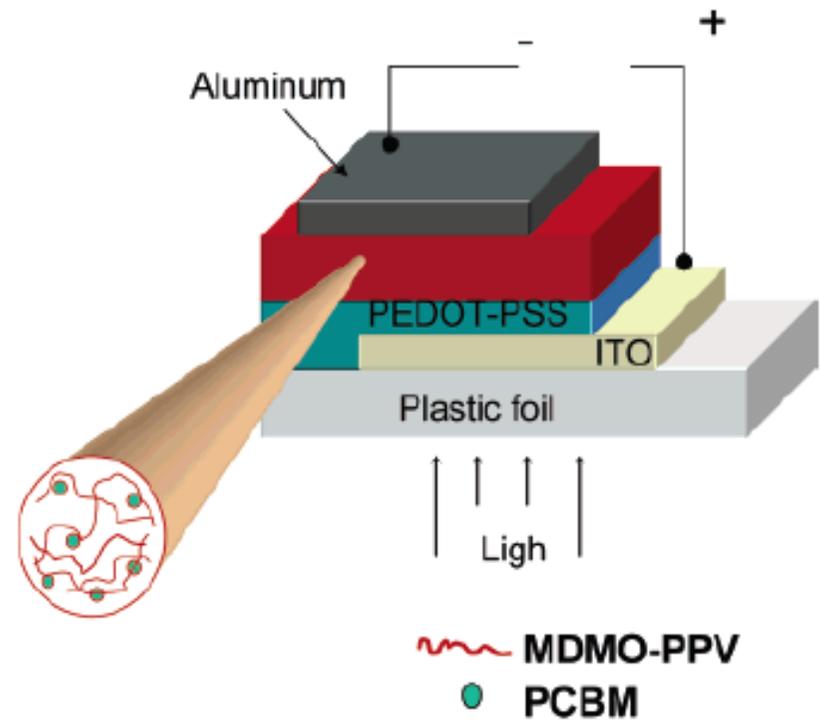


# Cellules PV organiques

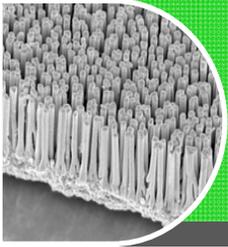
- Association matériaux donneur/accepteur :
  - Hétérojonction en volume



Donneur  
Accepteur



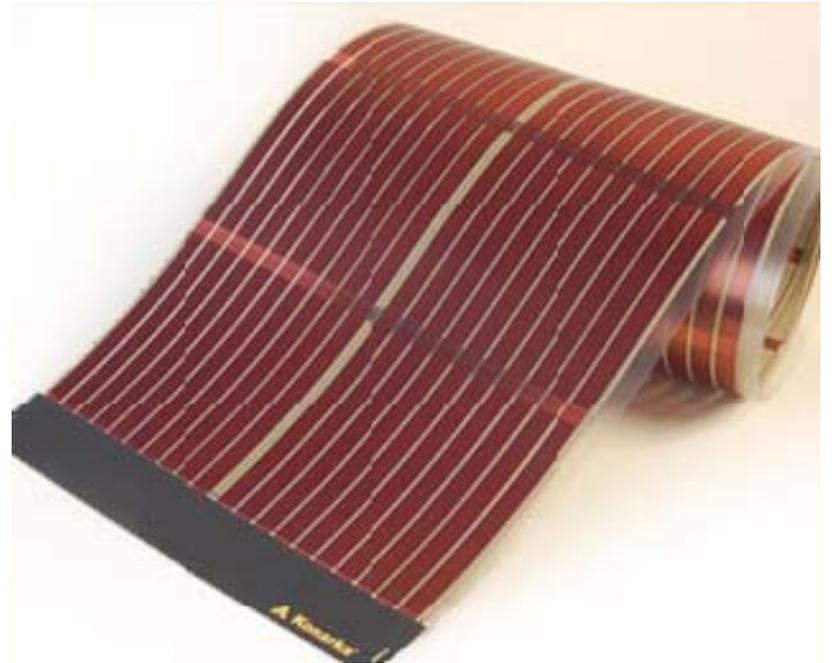
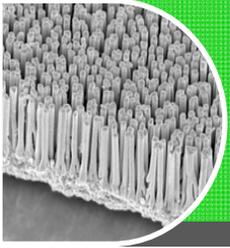
Composite P3HT  
(Poly(3-hexyl-  
thiophène) PCBM  
Rendement  $\eta=4,5\%$



# Cellule à colorant: DSSC

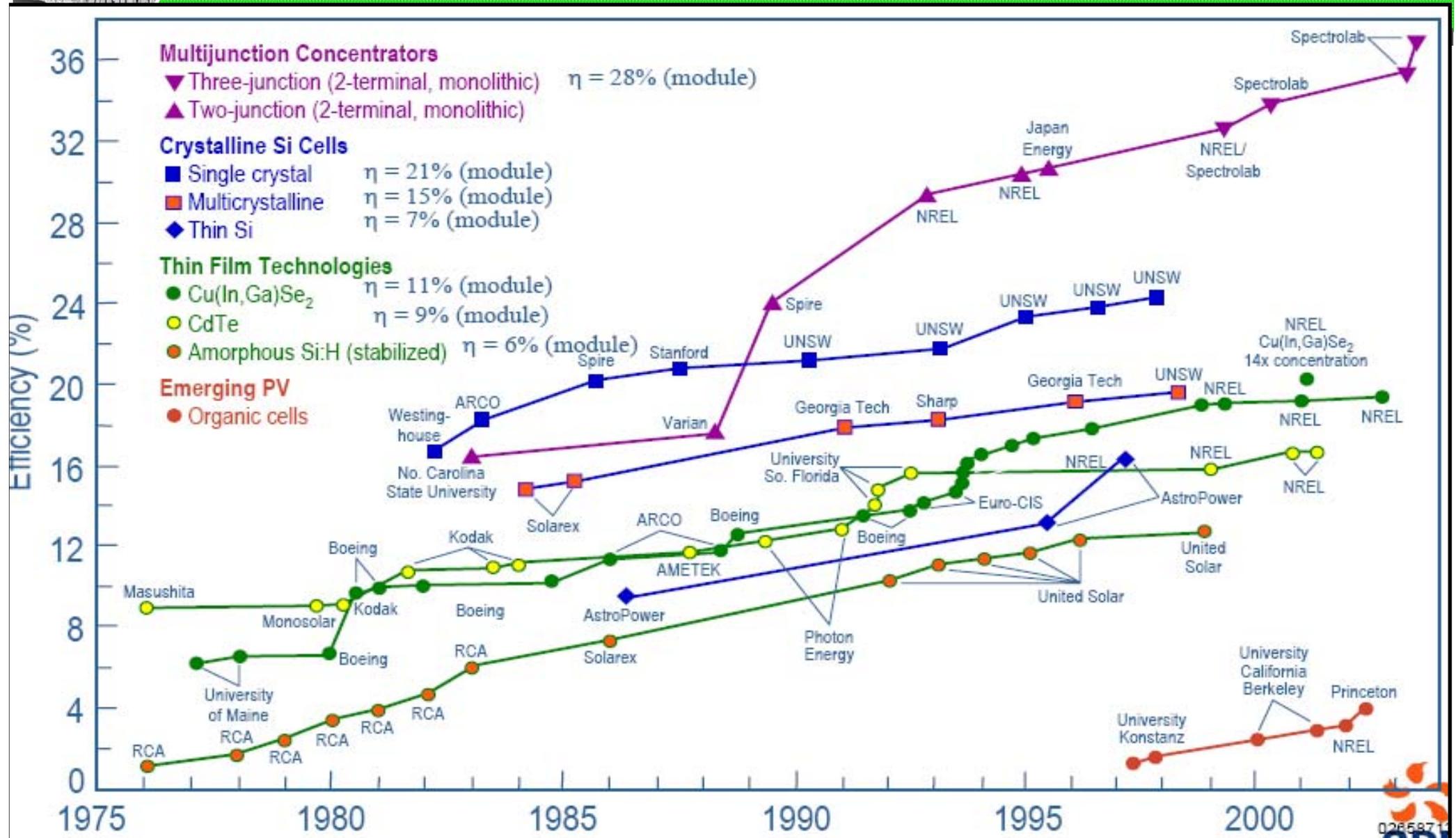
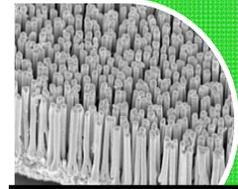
## Conclusions

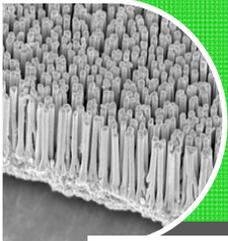
- Moins chères que les cellules au silicium
  - Procédé d'élaborations à faibles coûts (impression jet d'encre, laminage..)
- Technologie flexible adéquate pour de grandes surfaces
- Rendement voisin de **6.2 % en laboratoire**
  - 2.9% en développement
  - 10% théoriquement faisable
- Stabilité en température et durée de vie sont encore des problèmes.
- Synthèse de meilleurs polymères.
- Mieux maîtriser l'élaboration des composites, réseaux interpénétrés.
- ,,,,,,,,,,



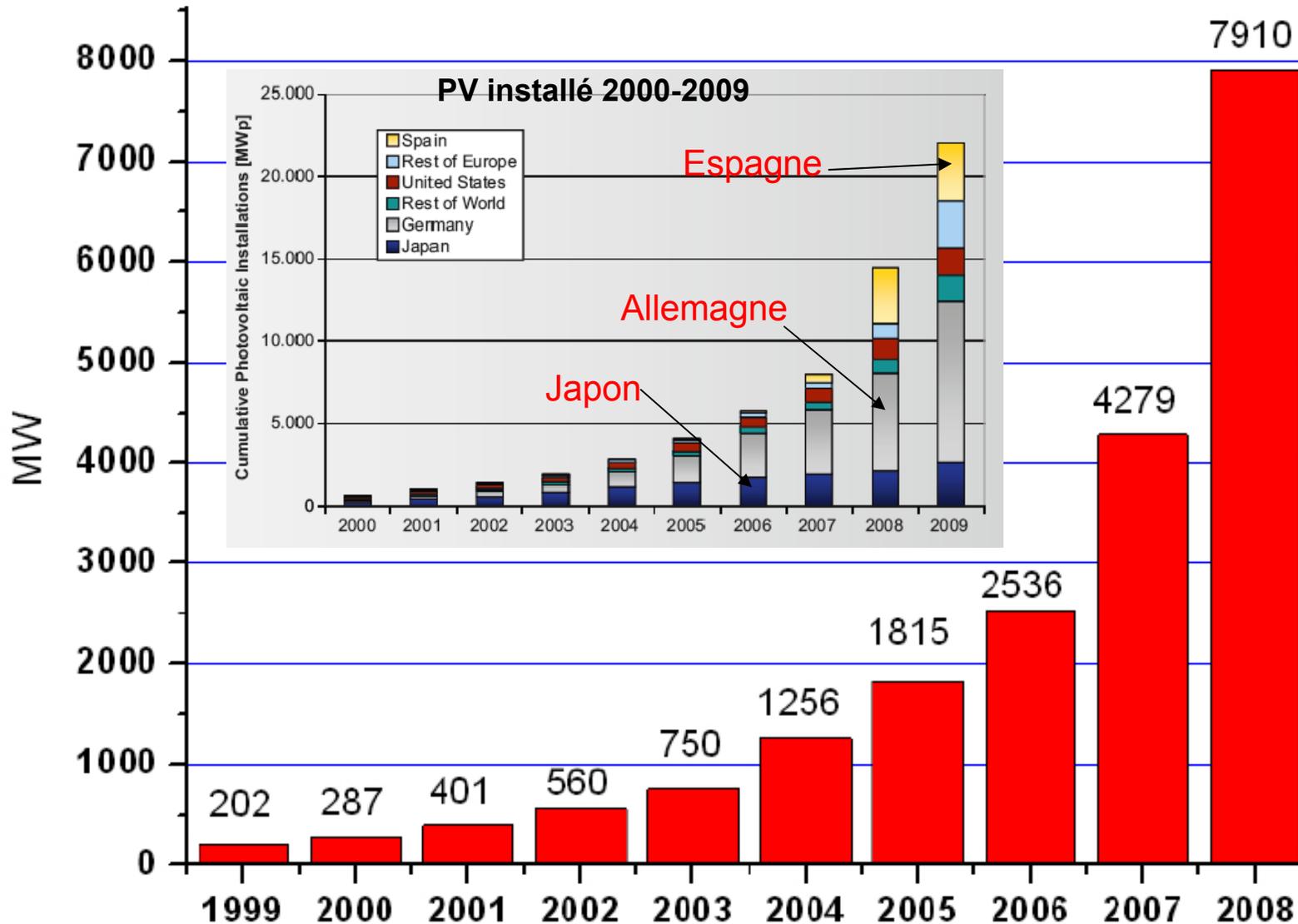
From Konarka

# Meilleurs résultats obtenus en R&D



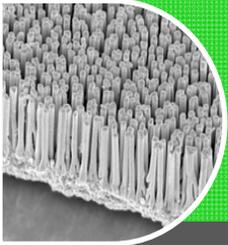


# La production de puissance photovoltaïque grandit de façon exponentielle

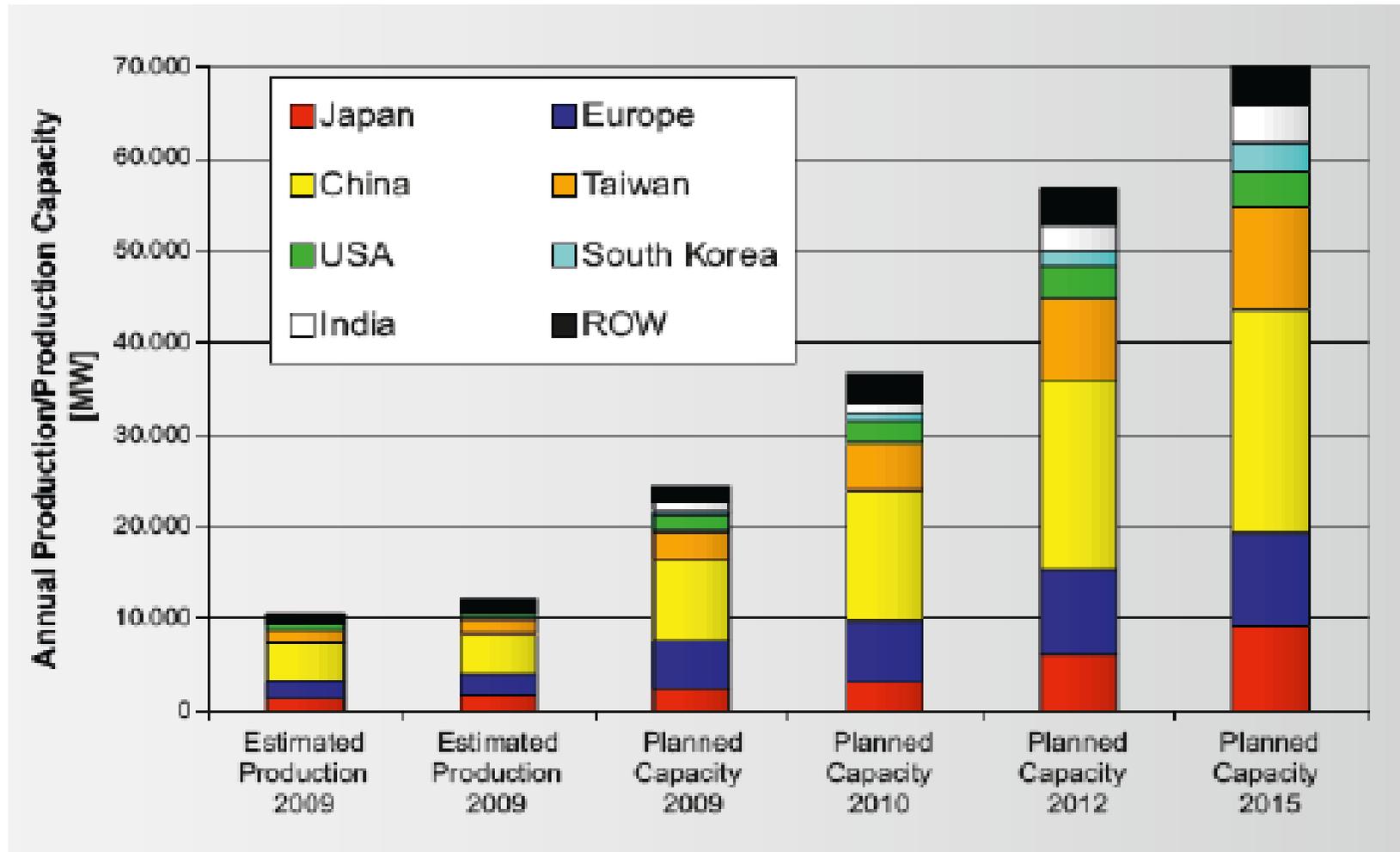


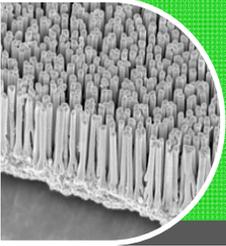
(data source: EPIA [Epi 2010], Euroobserver [Sys 2010] and own analysis)

# Le marché du photovoltaïque pour les prochaines années

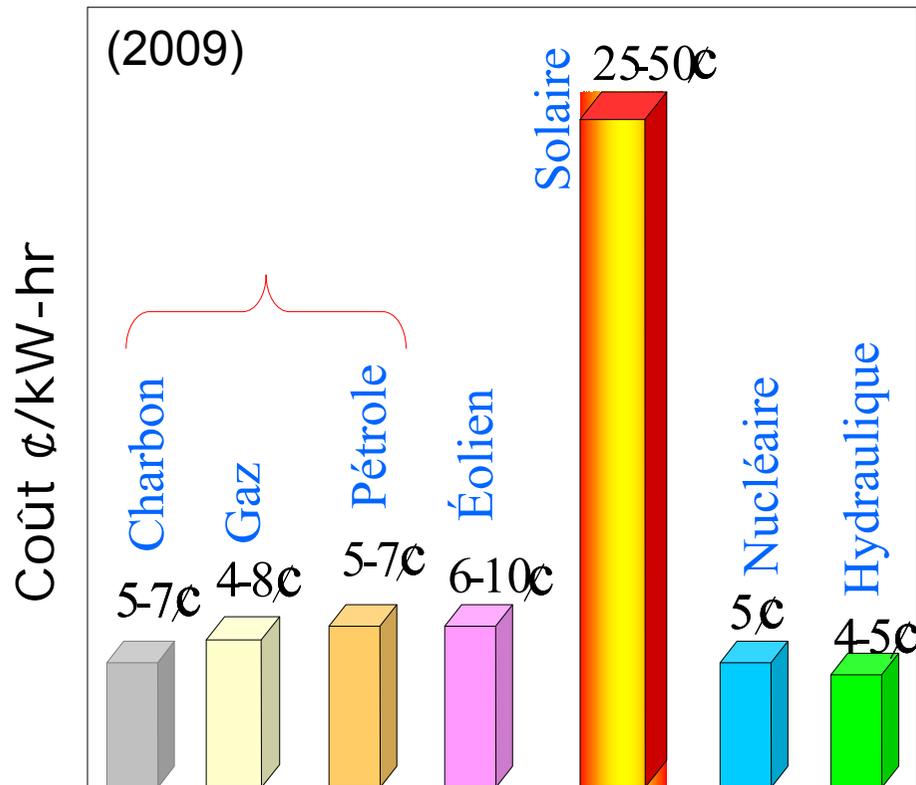


➤ Répartition de la production actuelle et future par pays

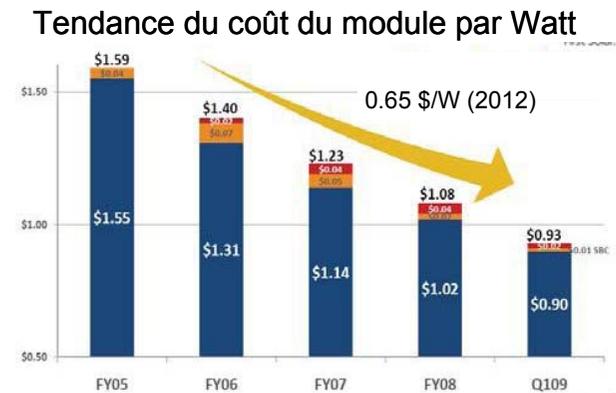




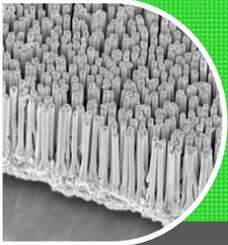
# Le marché du photovoltaïque: Le Coût



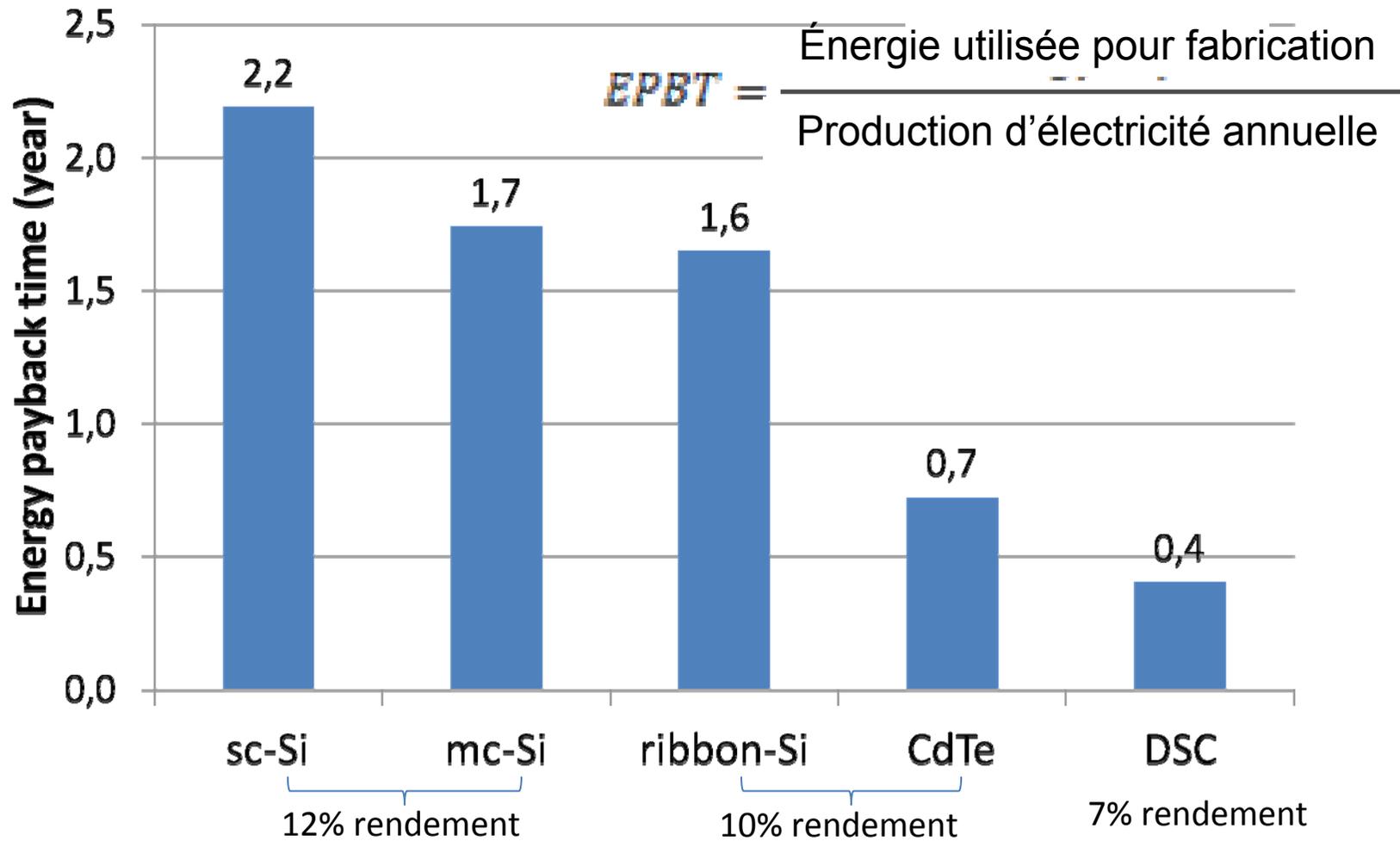
## ➤ First Solar: La technologie Cd-Te



- Cellules à colorant
  - Cellules organiques
- } Gains de coût

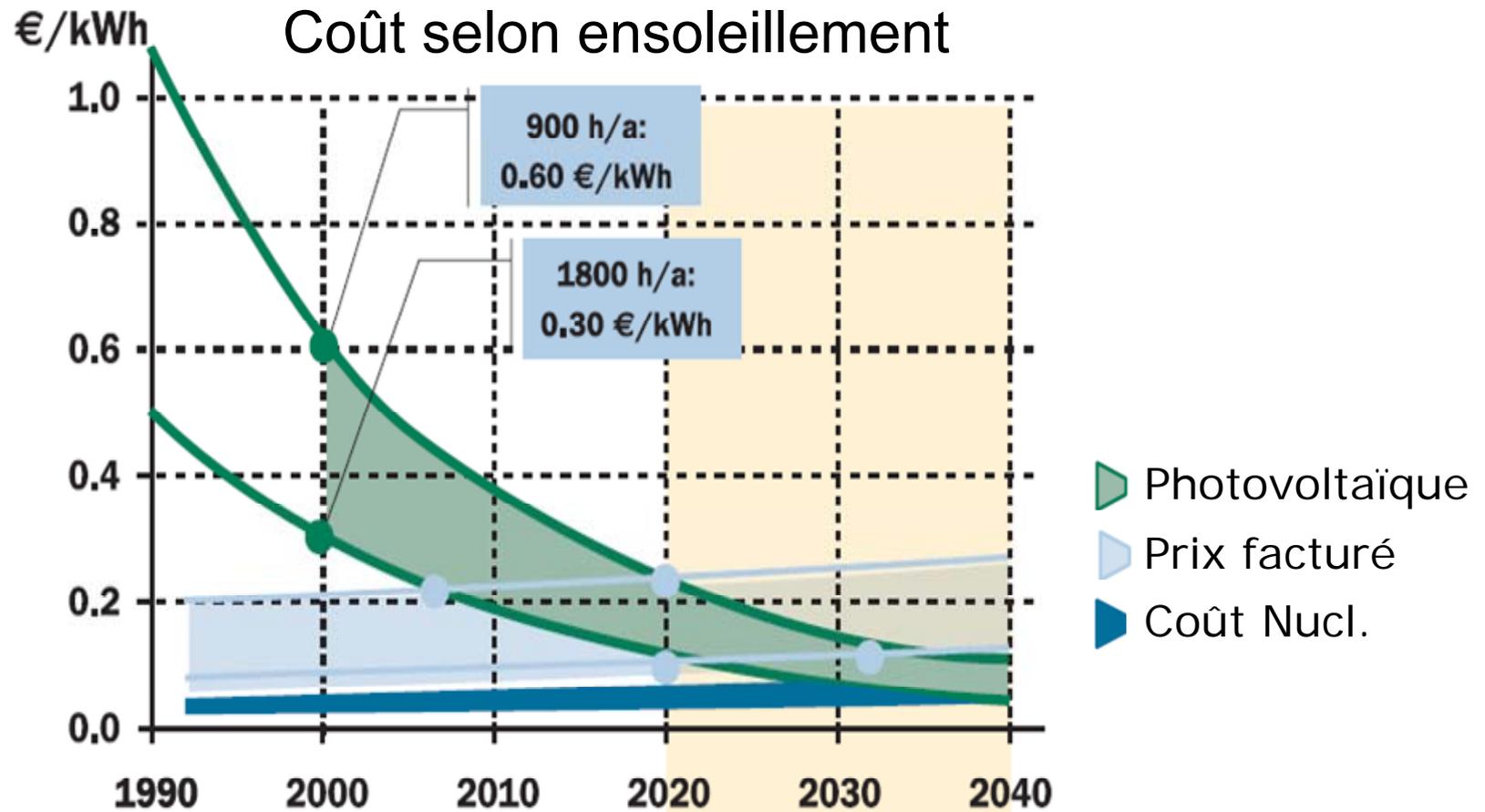
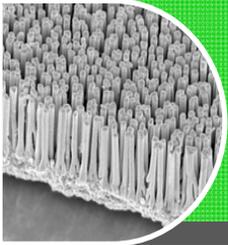


# Temps pour produire de l'énergie nouvelle

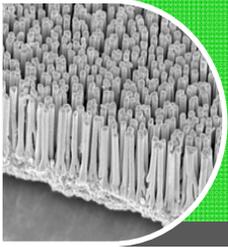


Avantage pour les cellules à colorant

# Coût de l'électricité photovoltaïque: son évolution



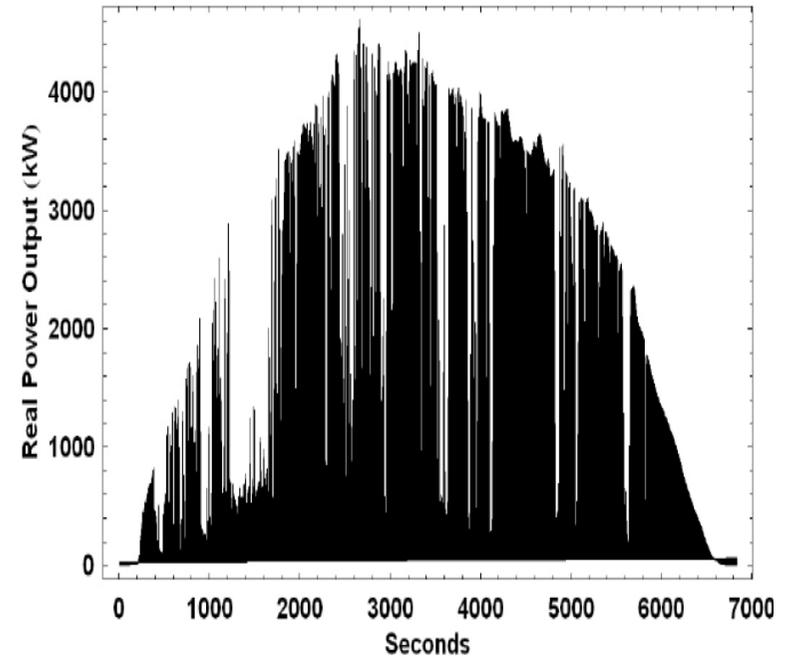
Être optimiste vis-à-vis du photovoltaïque



# Fluctuations des énergies renouvelables: conséquences pour applications réseaux



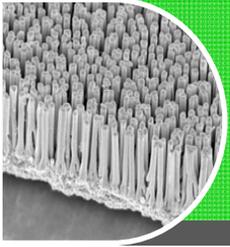
**Variation  
de puissance crête  
d'un panneau  
solaire**



Larges fluctuations → Besoin de lisser ces variations

Conséquences vis-à-vis des applications réseaux: Grilles ??

S. Lascaud (EDF)



**MERCI POUR VOTRE ATTENTION**