Chaire de Chimie des Processus Biologiques Marc Fontecave, Professeur

Chimie et défis énergétiques du 21 ème sciècle : du soleil aux nouvelles énergies

Séminaire du 19 mai 2009, Collège de France

# Chimie et conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

## Daniel LINCOT

Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP) UMR 7174 CNRS-EDF-ENSCP





Plan

# Contexte général La filière silicium Les filières couches minces Le photovoltaïque nanostructuré Les très hauts rendements

### Le rayonnement solaire



Puissance incidente hors atmosphere: 1350 W/m<sup>2</sup> En un an : 10,6 MWh/m<sup>2</sup> soit près d'une tonne équivalent pétrole

### wh/m<sup>2</sup>



# Contexte

- Energie solaire incidente (AM1,5) :1000
  W/m<sup>2</sup>
- Moyenne en France : 1300 kWh/m<sup>2</sup>/an
- Ressource (@10%) : 130 kWh/m2/an
- Equivalent 550 TWh/an : 5000 km<sup>2</sup>
- Infrastructures : 30000 km<sup>2</sup>

## Ressource énergétique considérable







## Histoire du photovoltaïque



Premier Satellite Alimenté par des cellules photovoltaîques

Vanguard, USA, 1958

Roger Easton Naval Research Labs Vanguard Satellite Developer (with his daughter and Vanguard) Photos: J. Wanegue



### Cellule au silicium de rendement record



 $I_{cc} = 42,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $V_{co} = 0.706 \text{ Volt}$ ;  $\eta_P = 24,7 \%$ 

Cellule PEARL M. Green et al UNSW (Australie)

#### Source : J. C. Muller



#### FIGURE 8

*Cellule photovoltaïque silicium* 20 cm × 20 cm. Rendement de conversion 14,75 % De gauche à droite : plaque Si après découpe,

après texturation, après formation de la jonction et dépôt du traitement anti-réfléchissant et cellule finie.

© CEA, plate-forme RESTAURE cofinancée par l'ADEME.



#### Figure 7

Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire commerciale au silicium polycristallin (15 cm x 15 cm de 0,2 mm d'épaisseur) sous éclairement solaire normalisé 1 000 W/m<sup>2</sup>. © Photowatt International S.A.









Parc solaire de 10 MWc installé à Pocking (Allemagne) capable d'alimenter 3 300 maisons en électricité.

© www.martin-bucher.de, Suttgart/Germany

### 1 MWc $\rightarrow$ 100 m x 100 m $\rightarrow$ 1 .3 GWh/an

### L'intégration au batiment









Pose en verrière sans protection arrière





Pose en garde-corps de fenêtre, de balcon ou de terrasse



Pose en bardages, mur rideau





Pose en toiture inclinée (tuiles, ardoises,...)





Pose en toiture terrasse (membrane étanche)





Pose en brise soleil

### Source : A. Claverie (ADEME)

### Production mondiale et répartition entre les filières





La maison Zen (Zero Energy Net) in Chambery of Alain Ricaud Positive energy house in France http://www.cythelia.fr



PV System CIS (Sulfurcell) 13.5 kWp 12 000 kWh/year for 9000 kWh/year consumption

## Les différentes filières photovoltaïques



## Les différentes filières photovoltaïques



# Place de la chimie

- Le « photovoltaïque » est considéré comme une branche de la physique et de l'électronique
- La chimie n'est pas considérée comme un « acteur » majeur de la chaine de production et d'innovation :
  - Fourniture de produits chimiques
  - Procédés chimiques
- Les choses changent rapidement :

La chimie devient un acteur de premier plan : *Matériaux, procédés, concepts* 

## Silicium cristallin





-Recristallisation des lingots 1450°C ((up to 450 kg) (dopage B,

- Découpe, décapage, texturation



-traitement de diffusion (POCl<sub>3</sub>) conversion type n

-Contacts (sérigraphie)

### Solar Grade Silicon: show stopper or infinite source

Jan Bultman & Bart Geerligs



## Industrial production of metallurgical-Si (since 1905)





40,000 MT/y production facility Worldwide > 1,000,000 MT/y

#### 28/9/2005

solar cell R&D seminar

www.ecn.nl

## Challenges

Production directe de silicium pour le photovoltaïque

Purification plasma Si (élimination du bore)

Utilisation de la biomasse :  $SiO_2$  à partir de paille de riz + carbone

Peu d'impuretés

Voie " Vertes "

PV quality Si + pas d'émission de CO<sub>2</sub>

Fabrication de Si par voie électrolytique SiO<sub>2</sub> + 4 e  $\rightarrow$  Si + 2 O(-II) en milieux sels fondus

### Cellules

Méthodes d'élaboration couches minces Challenges matériaux: interaction défauts-impuretés, passivation

## **Purification du silicium par Plasma**

J. Amouroux, D. Morvan Chimie-paristech et UPMC



#### Purification de zone par plasma Ar / $1\% H_2$ / $0.1\% 0_2$ (6 passages 60 cm/h)

Impureté	Avant traitement (ppmw)	Après traitement (ppmw)
AI	2800	0.0005
В	20	0.0049
Ca	2100	0.002
Fe	3780	<0.8

Innovation récente Influence d'un potentiel appliqué



### Model results : Temperature field

### MECANISME ELECTROCHIMIQUE D'EXTRACTION DES IMPURETES A L'INTERFACE PLASMA - SILICIUM

### SILICIUM = ANODE DU CIRCUIT



# Les cellules solaires à base de CIS

IV (Si) --> III-V (GaAs)  $\rightarrow$  II-VI (CdTe)  $\rightarrow$  I-III-VI<sub>2</sub> (CuInSe<sub>2</sub> « CIS »)



CdTe 1.5 eV

CulnSe<sub>2</sub>1 eV

→ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 1-1.7 eV « CIGS »

### Special absorption



### La famille CIS





Absorbeurs les plus efficaces: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> et CuIn(S,Se)<sub>2</sub>





## Valeur record 2010 20 % !!



Par courtoisie Dr. K. Ramanathan E MRS 2004

K. Ramanathan et al. Thin Solid Films 480(2005)499





Site web National Renewable Energy Laboratory

**Chemical bath Deposition** 

 $Cd(NH_3)_4^{2+} + SC(NH_2)_2 + 2 OH^- \rightarrow CdS + CN_2H_2 + 2H_2O$ 

In aqueous solution, 60-80°C, surface controlled Conformal growth, Full coverage for 30-40 nm






J. chem. Soc. 45. 1884

#### 162 EMERSON-REYNOLDS ON THE SYNTHESIS OF GALENA

XXV.—On the Synthesis of Galena by Means of Thiocarbamide. Me the Deposition of Lead Sulphide as a Specular Film.

By J. EMERSON-RETNOLDS, M.D., F.R.S.

THIOCARBANIDE, or sulphur ures, is now well known to be call desulphurated by certain metallic oxides and hydrates, notably those of silver, mercury, and lead. The products, on treatment with a simple oxide, are metallic sulphide, water, and cyanamide-

 $RO + CS(NH_1)_2 = RS + H_2O + CN.NH_1.$ 

When free alkali is present the cyanamide soon changes into polymer, dicyanodiamide. In using the hydrate of lead shortly attached discovered thiocarbamide, it was observed that when the latter heated with an alkaline solution of lead hydrate, the metallic sulphine sometimes separated in a galenoid form, and became firmly attached as a specular layer to the sides of the vessel.

When once thiocarbamide can be produced at a sufficiently cheap rate, galena plating may be applied to many useful purposes; but the existing patent rights controlling the production of ammonium thiocyanate, from which thiocarbamide is produced, prevent at present the use of the latter in quantity.



Vergrößerung 7000fach (Goldabdruck).

Dépôt chimique de PbS

## La chimie dans les méthodes d'élaboration

- Méthodes atmosphériques
  - sérigraphie
  - Electrodépôt
  - Bas coûts
- Méthodes séquentielles sous vide
  - (pulvérisation cathodique + recuit thermique)
- Coévaporation sous ultravide

Contenu « chimie »

Rendements records + coûts élevés

#### Sequential methods (sputtering + annealing)

Polycrystalline Phases during the formation of Cu(In,AI)Se<sub>2</sub> S. Jost et al, Phys. Status Solidi a, 203(2006)2581





S. Jost1, F. Hergert1, R. Hock1, M. Purwins2, R. Enderle2 1 Chair for Crystallography and Structural Physics, University of Erlangen 2 Crystal Growth Laboratory, Department of Materials Science VI, University of Erlangen



S. Jost, Chair for Crystallography & Structural Physics University of Erlangen, Germany



#### Formation of CulnSe<sub>2</sub> by reactive Thermal annealing of Cu-In precursors



## Méthodes atmosphériques

SérigraphieElectrodépôt



## **Exemple de sérigraphie (ISET)**

V. Kapur et al. Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 668(2001)



Non-vacuum Process Ink Preparation

#### Précurseur nanocristallin sélénisé (technologie ISET)



#### **Research & Development**

ISET's team of scientists and engineers have obtained the following results for CIGS solar cells <u>CIS-based Non-Vacuum Processing</u>

Substrate	Efficiency	Air Mass Index
Soda Lime Glass	13.6%	AM1.5 <sup>a</sup>
Molybdenum Foil	13.0%	AM1.5
Titanium Foil	9.5%	AM1.5
Polyimide Film	9.3%	AM0 <sup>b</sup>



L'électrodépôt : Une référence : L'industrie des revêtement électrochimique

 $Sn(II) + 2 e \rightarrow Sn$ 





## Another example : From the electrolytic preparation of ultrapure copper (Codelco, Chile July 2006)







10 levels

#### **Down to the Damasene Process IBM**

#### Electrodepôt à l'IRDEP

Réaction globale à la cathode

 $Cu^{2+}$  +  $In^{3+}$  +  $2HSeO_3^-$  + 10 H<sup>+</sup> + 13 e<sup>-</sup> →  $CuInSe_2$  + 6 H<sub>2</sub>0 **Réaction à l'anode**  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^$ potentiostat **e** <sup>-</sup> **e** 7 électrode de référence cathode anode  $Cu^{2+}$  $HSeO_3$ -  $Na^+$  $In^{3+}$ *SO*<sup>2-</sup>  $H_20, H^+$ 

#### Microscopie électronique à transmission



## Traitement de recuit rapide

IRDEP., Barcelone 2005  $CuInSe_{0.6}S_{0.4}$  1,2 eV 0% S CulnSe<sub>2</sub> 1 eV ≈ 40% S μ**m** 90-95 % S CulnSe<sub>0.05</sub>S<sub>0.95</sub> 1,45 eV  $1 \, \mu m$ the Suit Spanischer Within the **11,4% record cellule** upscale 7-8%

**IRDEP** 

## Tolérance chimique exeptionnelle

- Tolerance to defects (grain boundaries, surfaces)Tolérance aux « défauts » structuraux: joints de grains
- Tolérance to large deviations from stoichiometry (up to a few %)
- Tolerance to impurities
- Self doping by stoichiometric deviations
- Good optoelectronic properties
- Self-repair properties (copper ionic mobility)

#### Challenges

in solid state chemistry, materials chemistry, correlations between chemistry and electronic properties

Exemple of puzzling effect : why much more tolerant than Si and III-V's

## Calculs ab initio

- Cu-(S,Se) Anti bonding VB
  - easy formation of (neutral) Cu related defects
- In-Se covalent Skeleton
  - Compound stability
- Neighbor phases structurally related, small gap,
  - Defects as "Q-dots", electrically inactive

Self-stabilisation properties

 $N_a, N_d \Leftrightarrow E_f \Leftrightarrow \Delta G_f \Leftrightarrow N_a, N_d$ 



Source J.F. Guillemoles

Durabilité : la question de l'Indium

Une voie de recherche : substituer l'indium par zinc + étain La piste Kesterite : Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> 1-1.7 eV

Si Zn<sup>2+</sup> S<sup>2-</sup> Sn Zn Cu<sup>1+</sup> In<sup>+3</sup> 2S<sup>2-</sup> Cu S 2Cu<sup>1+</sup> Zn<sup>2+</sup> Sn<sup>4+</sup> 4S<sup>2-</sup>



www.MaterialsViews.com

Adv. Mater. 2010, 22, 1-4

#### High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber

By Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi\*

### Non-vacuum hybrid coating method



#### Solid Zn chalcogenide hydrazinates



Liquid-Processed Absorber

By Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi\*

#### Cu<sub>2</sub> ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> device





Materials Views

www.MaterialsViews.com

Adv. Mater. 2010, 22, 1-4

High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber

By Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi\*

## Les filières émergentes : les nanostructures



## Un concept révolutionnaire: le photovoltaïque moléculaire



Effect of Dye adsorption in semiconductor photoelectrochemistry Known for long time (H. Gerischer in the 70's)



Photocurrent Reponse detected with high magnification (x 10<sup>4</sup>) on flat surfaces

## **Natural Photosynthesis**



Photosystème



 $\mathrm{TiO}_{2}$ 

100 nm

The Dye Cells named « Graetzel Cells » A Photoelectrochemist's dream



# Synthèse de couches nanoporeuses par électrolyse

## $Zn(II) + 0.5O_2 + 2e \rightarrow ZnO$

Electrodeposition of ZnO discovered in 1994 at ENSCP

S. Peulon, D. Lincot Adv. Materials 1996



EOSIN Y



at 0 to 100  $\mu M$ 

T. Pauporté, D. Lincot et al. UMR 7575 ENSCP







-1.4 V



## T. Yoshida,<sup>1</sup> T. Pauporté,<sup>2</sup> D. Lincot,<sup>2</sup> H. Tada<sup>3</sup> and H. Minoura<sup>1</sup>

#### 1; Graduate School of Engineering, Gifu University, Japan 2; École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France 3; School of Engineering Science, Osaka University, Japan

Present results : 5.6 % ! T. Yoshida et al. Adv. Functional Materials Submitted

## ZnO Electrodeposition in the presence of 2, 2' - bipyridine 4, 4'-dicarboxylate (dcbpy).



T. Pauporté &T. Yoshida Chem. Mat. 2006



Les cellules inorganiques nanostructurées

Cellules photovoltaïques ZnO/CdSe/CuSCN de type ETA basées sur un réseau de nanofils de ZnO Lévy-Clément et al. Adv. Mat. 2005 (Rendement de conversion d'énergie de 2.5 % - facteur de rugosité de ~10)



## ELECTRODÉPOSITION de CdSe sur ZnO







CdSe déposition



Formation de ZnO/CdSe nanofils Cœur-enveloppe Épaisseur 30 nm CdSe


**Cellules organiques** 





#### Thanks to Prof. Janssen



Thanks to Prof. Saricifti

# Au delà des 30%

# Les concepts Photovoltaïques très hauts rendements

#### L'espace stratégique du photovoltaïque



- I- Silicium Cristallin
- **II-** Couches minces
- III- Multijonctions et nouveaux concepts (= I + II + X)

### Les hauts rendements : l'approche multijonctions



## De la théorie....à la pratique !



## Les différentes filières photovoltaïques



## Nouveaux concepts très hauts rendements > 50%

-Conversion de photons
« Up Conversion », « down conversion »
-Porteurs chauds
-Bandes intermédiaires
« photovoltaïque de spin »



 $\mathbf{Y}_{\mathbf{b}}$ 

### **Conversion de photons**

## Du rêve à la réalité







Fabienne Pellé, Jean François Guillemoles ENSCP



F. Pellé, J. F. Guillemoles IRDEP, LCMCP



# Conclusions

« La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire Un extraordinaire défi pour les chimistes »

- Matériaux
- Méthodes de synthèse
- Architecture des dispositifs
- Concepts hauts rendements



#### FIGURE 20

Une prospective japonaise : l'énergie photovoltaïque à très grande échelle (Very Large Scale Photovoltaics). Source : Energy from the desert, Feasability of a very large scale photovoltaic generation systems (VLS-PV) Ed. K. Kurokawa, James & James, 2003.



EUROPEAN COMMISSION DRECTORATE GENERAL Joint Research Centre

# **PV Technology Learning Curve since `76**





#### Remplacement du CdS par de l' In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (par ALCVD)

#### ETH

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Swiss Federal Institute of Technology Zurich

