

Chimie et photovoltaïque : d'Edmond Becquerel à nos jours, un parcours radieux

Jean-François Guillemoles est directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et directeur de l'Unité mixte de Recherche de l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France¹, une unité mixte CNRS, ENSCP, École Polytechnique et SAS-IPVF.

Il y a près de 200 ans, naissait Edmond Becquerel, ce physico-chimiste créatif découvriera l'effet photovoltaïque avant d'avoir vingt ans, et beaucoup d'autres choses par la suite. À travers son parcours, nous nous proposons d'illustrer ici les apports de la chimie au développement

de l'énergie solaire, hier, aujourd'hui, et sans aucun doute demain.

↑ La chimie et le développement du photovoltaïque

1.1. Découverte de l'effet photovoltaïque

Tout a commencé par une expérience de chimie menée

1. www.polytechnique.edu/fr/institut-photovoltaique-dile-de-france-ipvf

par le français Edmond Becquerel en 1839 (**Encart : « La famille Becquerel »**) au Muséum National d'Histoire Naturelle. C'était l'émergence de l'électrochimie et des premières batteries à la suite des découvertes d'Alexandro Volta. Edmond Becquerel a plongé des électrodes couvertes de chlorure d'argent ou de cuivre oxydé dans un électrolyte reliées à un galvanomètre dans une cellule présentée dans la **Figure 1**. Il a montré que sous l'effet de la lumière, une circulation de courant apparaissait dans le galvanomètre, découvrant ainsi l'effet photovoltaïque. Il en a étudié la variabilité sous l'effet de la longueur d'onde utilisée, préfigurant l'étude de l'effet photoélectrique et des propriétés des semi-conducteurs.

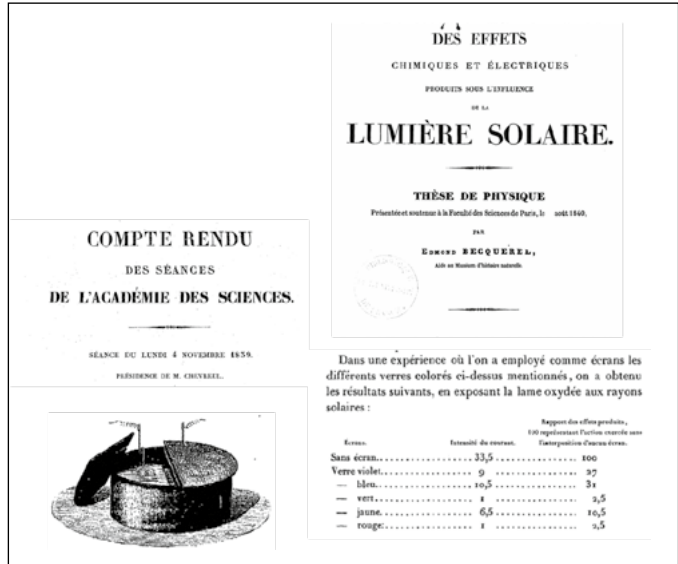
L'expérience de Becquerel est toute simple, on peut la reproduire pour le public en oxydant une petite pièce de cuivre (les pièces de quelques

LA FAMILLE BECQUEREL

Edmond Becquerel (1820-1891), dont on a fêté en 2020 le 200^e anniversaire, appartient à une fameuse lignée de physiciens qui se sont illustrés par leurs études des phénomènes électriques et concernant l'interaction entre lumière et matière, ou par la radioactivité des matériaux, avec des découvertes majeures comme celles de l'effet photovoltaïque par Edmond (1839) ou de la radioactivité par Henri (1898). Ils ont tous été professeurs de physique au Muséum National d'Histoire Naturelle et membres de l'Académie des Sciences. Henri Becquerel a été lauréat du prix Nobel de physique avec Pierre et Marie Curie pour la découverte de la radioactivité en 1903.

Figure 1

Dispositif expérimental utilisé par Edmond Becquerel et résultats publiés.



centimes d'euros) plongée dans une solution saline ; on peut observer un photo-courant de l'ordre de quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, créé par la lumière, et proportionnel à son intensité, circulant entre le contact pris sur la pièce oxydée et un autre contact plongé dans l'électrolyte. Ces cellules solaires élémentaires ont des rendements 100 000 fois plus faibles que les cellules solaires d'aujourd'hui, mais sont tout à fait mesurables et constituent une démonstration simple de l'effet photovoltaïque, tel que Becquerel a pu l'observer. Notons qu'après sa découverte, loin d'imaginer la possibilité de conversion d'énergie, l'idée première d'Edmond Becquerel était de l'appliquer pour mesurer l'intensité de la lumière, un besoin scientifique de l'époque. Il concevra et construira pour cela un appareil de mesure appelé actinomètre.

1.2. Purification des matériaux semi-conducteurs

Le rêve de la production d'une énergie électrique abondante et bon marché, qui a motivé le développement des cellules photovoltaïques, a tout de même mis du temps à se concrétiser. C'est là qu'intervient de manière critique un deuxième apport de la chimie puisqu'il a fallu d'abord

isoler et purifier les matériaux semi-conducteurs pour démontrer des performances permettant d'envisager des applications.

En 1873, Willoughby Smith découvre la photoconductivité dans le sélénium, et c'est en 1877 que William Grylls Adams et Richard Evans Day retrouvent l'effet photovoltaïque en mettant des électrodes aux bornes d'un barreau de sélénium et annoncent que « la lumière seule peut provoquer la génération d'un flux d'électrons » (**Figure 2A**). C'est à Charles Fritts, vers 1883, que revient la fabrication de la première cellule solaire au sélénium, avec environ 1 % de rendement, en intercalant un film de sélénium entre une électrode cuivre et une électrode d'or semi-transparente. Le sélénium est un semi-conducteur suffisamment pur, est photoconducteur ; sous illumination, le nombre d'espèces chargées mobiles augmente (elles sont créées par l'absorption de lumière) et il passe d'isolant à conducteur de courant. En prenant des contacts électriques adéquats (voir plus bas), on peut observer un effet photovoltaïque.

Pour aller plus loin, avec un semi-conducteur plus efficace, il a fallu apprendre à

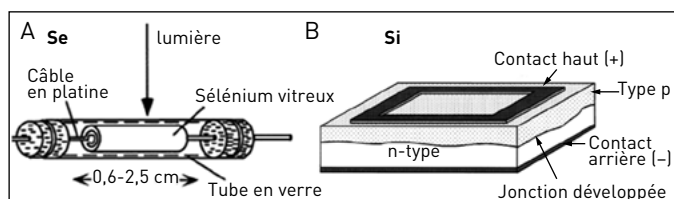


Figure 2

Premières cellules solaires :
 A) Schéma simplifié d'une électrode à base de sélénium ;
 B) cellule photovoltaïque à base de silicium.

isoler et purifier le silicium ; c'est ainsi qu'a pu se développer l'électronique moderne, mais aussi le photovoltaïque. En effet, un effet photovoltaïque important nécessite que les porteurs de charge photogénérés (excités par la lumière) puissent rester excités suffisamment longtemps pour être collectés au contact électrique, ce qui est favorisé dans des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés. Les premières cellules à base de silicium, issues des Bell Labs en 1954, grâce à trois chercheurs G. Pearson, D. Chapin et C. Fuller, présentaient des rendements appréciables, 5 %, puis très rapidement 10 % (**Figure 2B**), et davantage : actuellement, les rendements de ces cellules dépassent les 25 %. C'est aujourd'hui encore la technologie majoritairement utilisée et installée dans le monde. Il est ici aussi remarquable que la découverte de la jonction p-n soit venue des travaux d'un électrochimiste, Russell Ohl, en 1941, lorsqu'il travaillait sur la cristallisation du silicium. Il fabriqua et breveta les premières cellules photovoltaïques à base de silicium en 1941, mais de rendement très faible.

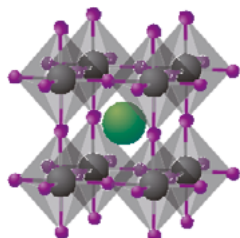


Figure 3

Structure cristalline d'un matériau de pérovskite hybride utilisé en photovoltaïque. La sphère verte représente les emplacements du cation moléculaire, les sphères grises ceux du plomb, et les violettes ceux de l'iode.

1.3. Élaborer des matériaux de plus en plus complexes

Partant de la compréhension des phénomènes favorisant la conversion photovoltaïque acquise avec le silicium, il a été possible d'imaginer une grande variété de cellules solaires. On sait maintenant fabriquer des cellules solaires efficaces avec des matériaux

de plus en plus complexes, parfois très éloignés de l'idéal initial de matériaux monocristallins exempts de défauts : avec des matériaux polymères, plastiques, moléculaires, avec des matériaux polycristallins, avec des nanoparticules semi-conductrices préparées en solution (points quantiques colloïdaux²), avec des « pérovskites hybrides », qui contiennent des octaèdres d'iodures de plomb entourant des molécules organiques qui stabilisent le réseau (**Figure 3**). Ces matériaux font l'objet d'intenses recherches car ils permettront la réalisation de cellules solaires à basse température, avec une économie de matériaux actifs exceptionnelle. Pour la synthèse et la mise en forme de tous ces matériaux, la chimie a une fois de plus été aux avant-postes.

On sait donc fabriquer des cellules solaires presque aussi performantes que celles à base de silicium, le matériau électronique le plus connu, avec une quantité de matériaux. Il peut s'agir de matériaux ferroélectriques³, de conducteurs ioniques, de matériaux présentant des processus d'auto-guérison⁴ (à vrai dire encore

2. Colloïde : suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

3. Ferroélectricité : propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur.

4. Matériaux dont l'état stable est l'état dans lequel ils sont fonctionnels. Endommagés, les atomes tendent à revenir en place pour reformer un dispositif fonctionnel.

incomplètement compris, mais pour lesquels la chimie du solide apporte des outils essentiels). Bien entendu le matériau absorbant, s'il est essentiel et déterminant sur la qualité de la cellule photovoltaïque, n'est pas le seul matériau constitutif du dispositif, lequel est constitué d'un empilement de matériaux. « *Interface is the device* » : l'interface, c'est le dispositif, a déclaré Herbert Kroemer lors de sa conférence pour le prix Nobel en 2000. C'est vrai aussi, tout particulièrement, pour les cellules solaires, dans lesquelles les interfaces jouent un rôle clé, même s'il est souvent sous-estimé. La physico-chimie de ces interfaces et leur compréhension a joué un rôle crucial dans le développement de nouvelles filières technologiques, telles qu'énumérées ci-dessus.

1.4. Les cellules solaires

La **Figure 4** donne l'image d'une cellule solaire, ici,

pour illustration, basée sur la technologie des pérovskites hybrides. Il faut bien sûr un matériau qui absorbe la lumière, entouré de matériaux capables de collecter les charges photo-induites tout en restant transparents pour laisser la pénétrer lumière à l'intérieur de l'absorbeur. Les électrodes doivent extraire les charges, les électrons qui ont été promus dans la bande de conduction par le flux de photons incidents (c'est le rôle de l'oxyde de titane, TiO_2 , dans la **Figure 4** ; voir aussi le **Chapitre de S. Forget** dans cet ouvrage *Chimie et lumière*, EDP Sciences, 2021), puis les injecter dans le circuit électrique d'utilisation, et les réinjecter dans l'autre électrode (dite « HTL ») pour fermer le circuit. Les cellules décrites ici sont extrêmement simples, elles sont réalisées technologiquement avec des matériaux courants. Mais les systèmes recherchés par les utilisateurs doivent non seulement fonctionner, mais fonctionner

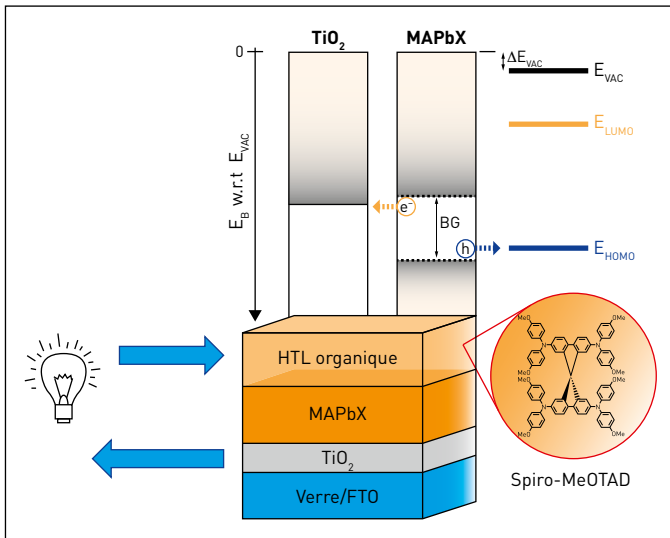


Figure 4

Schéma d'une cellule solaire à base de pérovskite hybride et fonctionnement de celle-ci via la promotion des électrons par la lumière dans les matériaux. En haut, diagramme des niveaux d'énergie dans la structure. En bas, empilement des couches constituant la cellule solaire. L'ensemble des couches est plus fine que $1\ \mu m$. FTO : « Fluorine-doped tin oxide », oxyde d'étain dopé au fluor.

Source : P. Schulz, IPVF.

dans le temps, pendant 20 ans, 25 ans, 30 ans, malgré tous les processus de dégradation à l'œuvre dans des environnements qui peuvent être difficiles : mers, déserts, espace, avec des cycles thermiques importants, de la corrosion, etc. C'est toute la question de la stabilité des matériaux en fonctionnement. Là encore, la chimie est en première ligne pour essayer d'améliorer et d'assurer cette fiabilité dans le temps des systèmes photovoltaïques, pour les technologies existantes comme pour celles amenées à se développer. Nous allons en voir quelques exemples.

2 Des cellules solaires par la chimie

2.1. Les cellules à base de séléniure de cuivre d'indium

La **Figure 5** montre une cellule à base d'un matériau, de séléniure de cuivre et d'indium, CuInSe_2 , réalisé par électrodépôt, procédé à l'origine de la création d'un laboratoire commun entre EDF, le CNRS et Chimie Paristech, l'IRDEP (voir le **Chapitre de J.-C. Bernier** dans *Chimie et lumière*), et dont les objectifs se poursuivent dans le cadre d'un Institut pour la Transition Énergétique,

l'IPVF. L'objectif de ce laboratoire était de développer des procédés peu coûteux, peu gourmands en énergie et efficaces en termes d'utilisation des matériaux. Là encore, la chimie a su être à l'origine d'innovations majeures.

L'utilisation de CuInSe_2 , et plus largement de ses combinaisons avec le gallium et le soufre (appelé CIGS), pour l'absorbeur, et de l'oxyde de zinc pour les contacts transparents, a pu fournir des cellules solaires à des rendements de plus de 17 %, et des modules à 14 %, réalisés par une société française, NEXCIS, avec des procédés dans lesquels les matériaux actifs ont été réalisés en solution par des procédés électrochimiques (**Figure 5**). Ces rendements remarquables sont largement suffisants pour bien des applications.

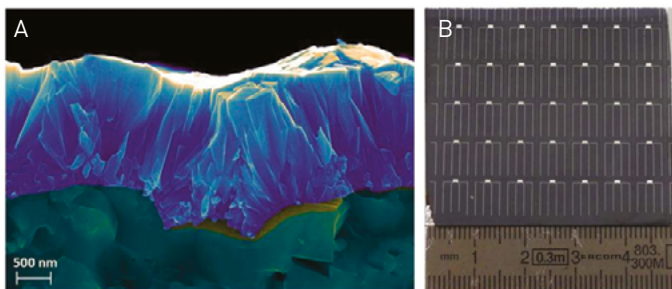
2.2. Les cellules à colorants et cellules solaires organiques

Il en existe d'autres exemples. Les cellules très colorées montrées sur la **Figure 6** sont également faites à partir d'oxydes à nano-porosité contrôlée préparés par électrochimie. Ces oxydes incorporent des colorants moléculaires organiques qui peuvent être d'une

Figure 5

Exemple de cellule solaire dont tout les composants de la jonction p/n ont été faits par des procédés en solution aqueuse : vue microscopique (A) et macroscopique (B). Dans la vue en coupe par microscopie électronique : en vert l'absorbeur CIGS, en jaune le CdS de passivation d'interface, et en bleu le contact transparent conducteur en ZnO.

Source : Tsing et coll. (2015), Scientific Reports.



variété de couleurs très différentes. Puisque ces dispositifs se fabriquent à basse température, on peut les réaliser sur toutes sortes de supports, et particulièrement sur des plastiques flexibles, et par une variété de procédés, dont des procédés d'impression.

On sait ainsi fabriquer des cellules solaires (*Figure 7*) qui utilisent des colorants pour faire des feuilles, des fleurs, et incorporent également des batteries en couches minces, qui peuvent aussi être réalisées par des procédés similaires à de l'impression (comme à NEXTPV, laboratoire mixte franco-japonais de Tokyo). Ces systèmes élégants, dans lesquels les cellules solaires chargent les batteries, offrent des dispositifs complets capables de stocker l'énergie solaire. Ce n'est pas le moindre apport de la chimie que d'avoir pu proposer les cellules solaires les plus esthétiques !

On ne saurait passer sous silence également les progrès remarquables de l'électronique organique qui ont conduit, après la première réalisation d'une cellule solaire composée de matériaux organiques par W. C. Tang en 1985, à des cellules solaires très performantes (autour de 17 %

de rendement aujourd'hui). Tout cela avec des matériaux classés dans la catégorie des très mauvais conducteurs d'électricité ! Ces matériaux font l'objet de développements industriels, et en particulier par une entreprise française, ARMOR, qui a développé des procédés d'impression sur grande surface.

3 Usages actuels du photovoltaïque

3.1. Développement industriel et applications

En 2020, on compte environ 600 GW de panneaux solaires qui sont installés dans le monde pour produire de l'électricité. C'est environ 2,5 % de l'électricité totale produite et cela correspond environ à la production d'une centaine de centrales thermiques au charbon ou nucléaires⁵.

Ce sont les progrès atteints dans les rendements des matériaux, dans les procédés de fabrication et dans la fabrication de masse qui,

5. Ce ratio tient compte du fait que les centrales solaires produisent en moyenne environ 15% du temps à leur puissance nominale, compte tenu des alternances jour/nuit, été/hiver, des nuages, etc.

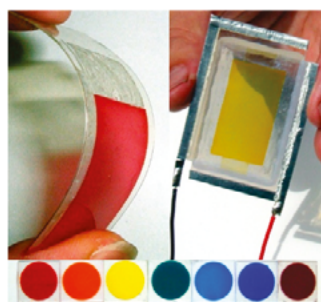


Figure 6

Gamme de cellules solaires colorées, flexibles. On change la couleur en choisissant un colorant moléculaire adapté. Certaines de ces couleurs peuvent être données par des pigments naturels, comme les anthocyanes.

Source : Pr. Yoshida, Université de Yonezawa.



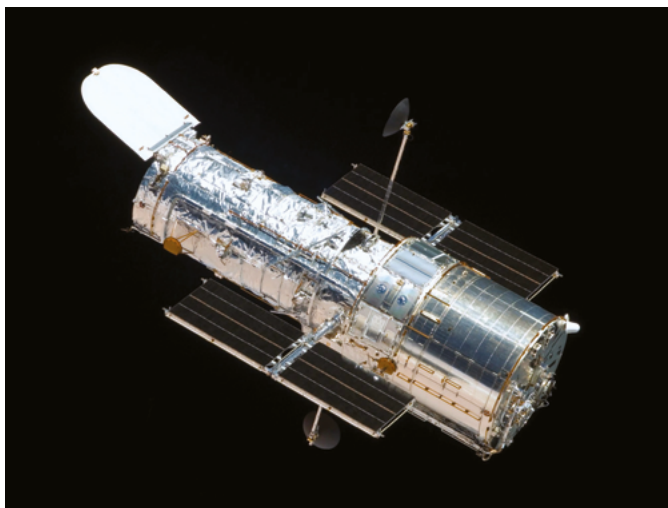
Figure 7

Système à base de cellules solaires colorées : A) cube composé de plaques de verre sur lesquelles sont imprimées des cellules solaires (les feuilles) et des batteries en couches minces (les fleurs) ; B) cellule solaire imprimée portant le logo du laboratoire franco-japonais dédié au photovoltaïque.

Source : Pr. Segawa, Université de Tokyo.

Figure 8

Le satellite Hubble et ses panneaux solaires.



en réduisant les coûts, ont permis ces investissements. Aujourd'hui, le coût de l'électricité produite à partir de l'effet photovoltaïque (quelques centimes d'euros par kWh par exemple en Allemagne) est comparable à celui des autres moyens de production, voire inférieur dans les cas les plus favorables. Ainsi, au Moyen-Orient, l'électricité d'origine photovoltaïque était donnée à un coût proche de 2 cts/kWh en 2016, elle serait à 1 ct/kWh aujourd'hui au Portugal⁶.

Au départ, la production d'électricité à partir de l'énergie solaire a été développée pour les besoins des applications spatiales, dès les années 1960 ; il n'y avait pas beaucoup de solutions concurrentes ! (Figure 8). Cette application a favorisé les développements technologiques qui ont ensuite rendu possibles les autres applications, sur Terre, largement majoritaires aujourd'hui.

Les premières applications terrestres ont tout d'abord concerné les sites isolés (refuges, relais télécom, balises...) et l'électronique de consommation (montres et calculatrices solaires). La production connectée au réseau n'est arrivée que bien plus tard. C'est au Japon que, dans les années 1980-1990, on a commencé à installer des panneaux solaires intégrés au bâtiment et connectés au réseau⁷. Aujourd'hui, plus de la moitié des panneaux solaires installés sont dans le cadre de centrales photovoltaïques comme celle que l'on voit sur la Figure 9. Pour arriver à cette utilisation massive de la technologie photovoltaïque, les procédés de chimie industrielle ont dû être revus et perfectionnés : il faut penser que l'industrie photovoltaïque à base de silicium, par exemple, a commencé en utilisant les rebuts de l'industrie des composants électroniques.

6. D'après les résultats d'un appel d'offres récent par le gouvernement portugais.

7. Cela n'a été possible en France qu'à partir de 2002.



Figure 9

A) Panneaux photovoltaïques sur une habitation ; B) centrale photovoltaïque et ses panneaux solaires.

L'industrie photovoltaïque est maintenant la première utilisatrice, et de très loin, du silicium de qualité électronique.

3.2. Les performances

Les rendements obtenus en laboratoire pour la production d'électricité par énergie solaire sont élevés, que ce soit avec la technologie dominante, à base de silicium cristallin, ou avec les technologies en couches minces, ou encore avec la technologie du solaire sous concentration. Les gammes de rendements obtenues pour différentes technologies et dans différentes conditions sont indiquées dans le **Tableau**.

Pour leur utilisation pratique, les cellules solaires élémentaires sont assemblées en modules, qui sont des

connexions d'une cinquantaine de cellules élémentaires mises en série et encapsulées pour une meilleure protection. Ces modules sont ensuite réunis pour former des systèmes de plusieurs dizaines à plusieurs dizaines de milliers de modules. À chaque niveau d'organisation, on perd un peu en rendement, à cause des connexions, de l'électronique de pilotage, etc., mais les rendements finaux restent tout de même très intéressants.

3.3. Durée de vie et retour énergétique des cellules solaires

Le développement technologique des cellules du laboratoire vers la commercialisation est souvent long,

Tableau

Rendements records des cellules solaires obtenues par différentes technologies (colonnes) et en partant du composant élémentaire jusqu'au système complet. On donne une fourchette pour les couches minces car il en existe plusieurs technologies.

CPV : photovoltaïques concentrés.

	Couches minces	C-Si	Photovoltaïque sous concentration
Lab.	21-29 %	26 %	46 %
Modules	16-19 %	24 %	39 %
Systèmes	14-17 %	21 %	30 %

et pavé de nombreuses difficultés. Celles-ci concernent principalement la mise au point de matériaux qui doivent rester performants dans leur fonction (absorption et collecte de l'énergie photovoltaïque, protection des cellules et modules...), tout en étant soumis à des conditions difficiles d'illumination, de cyclage thermique et des agressions chimiques pendant des décennies (Figure 10). Les technologies actuelles ont permis d'apporter des solutions satisfaisantes à ces questions et garantissent des taux de dégradation extrêmement faibles, moins de 1 % de pertes relatives par an, pendant plus de vingt ans⁸. Compte tenu des procédés déjà efficaces de fabrication, un système photovoltaïque met entre un et deux ans (selon la technologie et le lieu d'installation) pour produire l'énergie qu'il a fallu consommer pour le fabriquer, soit un temps beaucoup plus court que sa durée de vie, normalement supérieure à vingt ans.

Cela ne veut pas dire que les travaux de recherche et les

8. On considère qu'un module est en fin de vie lorsqu'il n'est plus qu'à 80 % de ses performances initiales.

perspectives de nouvelles améliorations sur ces points aient disparu : l'amélioration de la durée de vie, du retour énergétique et de la recyclabilité (et plus largement du cycle de vie) des technologies continue à faire partie des enjeux clés d'une énergie qui veut être à la fois propre et compétitive.

4 Principe de la conversion photovoltaïque et relation avec d'autres découvertes d'E. Becquerel

4.1. Le principe de la conversion photovoltaïque

On sait faire aujourd'hui des cellules solaires qui approchent 30 % de rendement, très proche des limites théoriques, qui prédisent 33 % pour les dispositifs de conception classique. Les laboratoires préparent des technologies qui offriront plus de 30 %, principalement en travaillant sur la question des matériaux (voir le *Chapitre de S. Forget* dans *Chimie et lumière*) et sur les architectures de dispositifs, car l'amélioration des rendements reste un levier important de réduction du coût de l'énergie solaire. Par exemple,

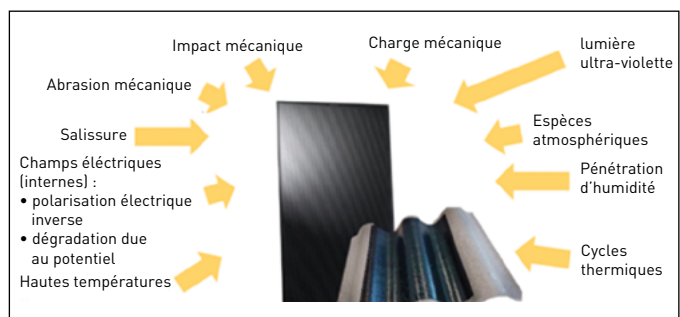


Figure 10

Facteurs limitant la durée de vie des panneaux solaires.

les architectures dites « tandem » pourraient offrir des rendements au-delà de 60 % (47 % aujourd'hui). Pour comprendre pourquoi, il faut revenir sur les principes de la conversion photovoltaïque.

Dans les matériaux, les niveaux d'énergie accessibles aux électrons sont regroupés en bandes. Cela est similaire à la situation d'atomes isolés dans lesquels les énergies accessibles sont constituées de niveaux discrets. Sous l'effet de l'absorption de l'énergie d'un photon, on peut pomper des électrons des niveaux peuplés moins énergétiques (bande de valence, VB) vers des niveaux non peuplés plus énergétiques (bande conduction, CB).

On a ainsi un groupe niveau dans lequel on enlève des électrons, et un autre dans lequel on en ajoute : cela crée un potentiel électrochimique, comme dans une batterie (Figure 11B). À la différence d'une batterie électrochimique dans laquelle ces niveaux d'énergie sont situés dans deux matériaux différents (l'anode et la cathode, l'une « pauvre en électrons » et l'autre « riche en électrons »), ils sont ici dans le même matériau, celui qui absorbe la lumière solaire. Si l'on sait extraire les électrons des niveaux fortement énergétiques et les ramener dans les niveaux à plus basse énergie après leur avoir fait effectuer un travail utile dans le circuit électrique extérieur à la cellule, on peut récupérer l'énergie électrique produite. C'est un processus photo-électro-chimique qui a lieu à l'intérieur des cellules. Pour le transformer vraiment en

énergie électrique, il faut associer au matériau absorbant des contacts sélectifs qui vont permettre aux électrons d'être extraits des niveaux de haute énergie vers l'un des contacts (la borne négative, du côté de la bande de conduction), et revenir par l'autre contact spécifiquement, pour fermer le circuit en revenant dans le matériau à un niveau de plus basse énergie (dans la bande de valence, contact positif), et ainsi être prêt pour un nouveau cycle avec l'absorption d'un nouveau photon. Ces contacts sélectifs de part et d'autre, favorisant la circulation des électrons photogénérés dans un sens particulier, peuvent être conçus grâce à une habile ingénierie des niveaux d'énergie à l'interface (Figure 11C).

Cela donne des rendements de l'ordre de 30 % au mieux. En effet, une partie importante des photons ne pourra pas être

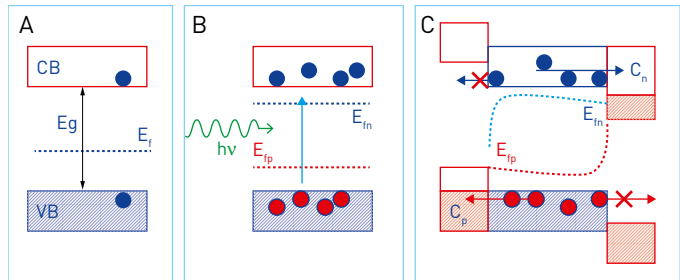


Figure 11

Principe du transfert des électrons via l'apport énergétique d'un photon, et récupération de l'énergie. A) situation d'équilibre, à l'obscurité, le potentiel électrochimique E_i est le même pour tous les électrons du matériau. B) Sous l'effet de l'illumination, la bande de conduction est enrichie en électrons et son potentiel électrochimique augmente (E_n), le contraire se produit pour les électrons de la bande de valence. C) Avec des contacts électriques dont les niveaux d'énergie sont correctement conçus, on peut récupérer les électrons énergétiques seulement dans le contact de droite et les renvoyer sélectivement dans la bande de valence par le contact de gauche. E_g , différence entre le niveau de la VB le plus haut et celui de la CB le plus bas, est l'énergie de seuil d'absorption, ou de « gap ».

absorbée car ils ont une énergie insuffisante pour exciter les électrons et ils traversent le matériau sans être absorbés. Par contre, les photons qui ont une énergie plus grande que nécessaire vont créer des électrons qui vont rapidement perdre leur excédent d'énergie⁹ avant d'être collectés dans le contact. En ordres de grandeur très approximatifs, on pourra dire que, dans le meilleur des cas, un tiers de l'énergie des photons passe à travers le matériau, un tiers est dissipé en chaleur (comme énergie excédentaire) et un tiers seulement fournira *in fine* de l'électricité. Cela permet de comprendre pourquoi il est avantageux de concentrer la lumière sur un dispositif photovoltaïque du point de vue de son rendement : plus l'illumination du semi-conducteur est intense, plus le potentiel électrochimique (l'énergie par électron collecté) est important.

4.2. Ce qui absorbe doit émettre

« *Les systèmes qui absorbent de la lumière doivent aussi émettre* » : c'est un principe de réciprocité, énoncé par Kirchhoff, et qui a un équivalent dans la conversion photovoltaïque de l'énergie. En effet, l'absorption de lumière donne de l'électricité avec des cellules photovoltaïques, et celles-ci, alimentées en électricité, émettent de la lumière. Ainsi donc, les

diodes électroluminescentes qui nous éclairent aujourd'hui ne sont pas très différentes des cellules photovoltaïques¹⁰, et vice-versa.

Edmond Becquerel, qui était aussi très intéressé par les processus de fluorescence, avait mis au point un fluoroscope (*Figure 12*), un appareil qui mesure le temps de déclin de la luminescence des matériaux après qu'ils aient été illuminés brièvement. Pourquoi est-ce important aussi pour le photovoltaïque ? Parce qu'une fois les photons absorbés, il faut que les électrons promus énergétiquement le restent suffisamment longtemps pour qu'ils puissent être récupérés aux électrodes. Même si E. Becquerel ne connaissait pas cette connexion entre les phénomènes de fluorescence et l'effet photovoltaïque, son intérêt pour les effets de la lumière l'ont conduit à mettre au point des instruments et à découvrir des effets qui ont permis de faire faire des progrès considérables à la science et à la technique.

Il est stupéfiant, en regardant la simplicité de l'instrumentation de l'époque, de voir comment des scientifiques, il y a 180 ans, donc sans électronique ni détecteur, ont conçu et réalisé des systèmes permettant de mesurer des temps de déclin de l'ordre de la microseconde¹¹. Certes, ce



Figure 12

Le fluoroscope.

Source : photo : Mus'X.

9. Par rapport à l'énergie de « gap » [le gap est la différence d'énergie entre la bande conduction et la bande de valence].

10. Il est d'ailleurs facile de s'en assurer expérimentalement en mesurant la tension induite lorsque l'on éclaire une diode électroluminescente.

11. Avec une approche d'ailleurs assez analogue avec celle ayant permis de mesurer la vitesse de la lumière à l'époque.

n'est pas l'attoseconde comme aujourd'hui, mais il s'agit tout de même de temps très courts par rapport au temps de la réaction de l'œil.

4.3. La capture sélective des photons

Au cours de ses études sur la lumière, ses causes et ses effets, Becquerel a aussi découvert un procédé de photographie couleur (*Figure 13*), dont le mécanisme n'est toujours pas encore complètement élucidé mais qui fait appel à la plasmonique¹². Ce mécanisme utilise le fait que des petites particules métalliques peuvent se mettre en résonance avec certaines longueurs d'onde lumineuses qu'elles concentrent dans des volumes nanométriques,

12. Plasmonique : discipline cherchant à tirer profit de l'interaction résonante obtenue dans certaines conditions entre un rayonnement électromagnétique (lumineux notamment) et les électrons libres à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique (air ou verre par exemple). Cette interaction génère des ondes collectives de densité d'électrons, se comportant comme des vagues et appelées plasmons.

beaucoup plus petits que la longueur d'onde de la lumière. Ces découvertes ont été à l'origine d'un procédé de photographie couleur, mais permettront aussi peut-être un jour d'améliorer l'efficacité de la conversion photovoltaïque, car ils peuvent être utilisés pour exalter l'absorption d'énergie lumineuse.

5 Le futur du photovoltaïque : recherche fondamentale

5.1. Le principe de la conversion et les rendements ultimes

Dans la description faite plus haut de la conversion photovoltaïque, il est apparu que les cellules solaires avaient un rendement limité à 30 % (sous illumination ordinaire¹³). Les laboratoires ont déjà montré mieux. On est en fait encore assez loin des performances ultimes de la conversion photovoltaïque. Quand on parle de conversion d'énergie (d'énergie lumineuse en énergie

13. Sous solaire concentré, on pourrait espérer 40 % de rendement.

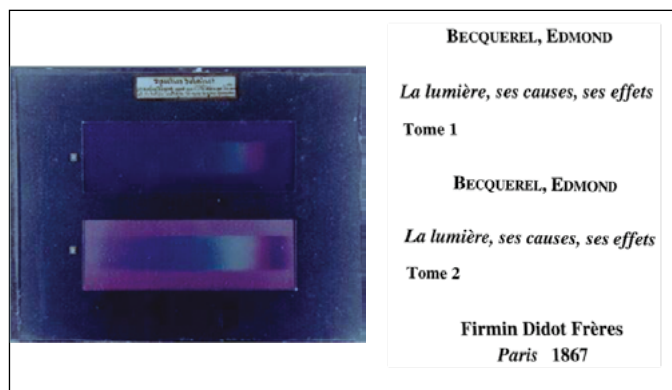


Figure 13

La photographie couleur par Edmond Becquerel, et publiée dans l'un de ses ouvrages *La lumière, ses causes, ses effets*, en 1867.

Source : Collection du musée Nicéphore Niepce, © Musée Nicéphore Niepce.

électrique), il faut se référer à la thermodynamique et au rendement de Carnot. La conversion d'énergie solaire peut se ramener à un transfert d'énergie d'une source chaude vers une source froide. La source chaude en l'occurrence, c'est le soleil, dont la surface est à 6 000°K. La conversion se fait à température ambiante, à 300 °K. Le rendement de Carnot¹⁴ associé est d'environ 95 %. Pour mieux utiliser l'ensemble de l'énergie disponible, il faut améliorer le système proposé ci-dessus, qui sert de brique de base.

5.2. Utilisation optimale du spectre solaire

Pour fabriquer des cellules solaires à meilleur rendement, on peut par exemple utiliser un ensemble de matériaux dont chacun est adapté à une fraction différente du spectre de longueurs d'onde. Ainsi, en envoyant chaque photon sur le matériau qui a juste la bonne énergie pour l'absorber, on peut réduire l'énergie excédentaire dissipée en chaleur. C'est ce qui est fait dans certaines cellules solaires actuelles qui atteignent dès aujourd'hui des rendements de plus de 45 % : les cellules dites tandems, ou encore multi-jonctions (parce que composées de plusieurs cellules solaires élémentaires fonctionnant en série).

Pour se rapprocher de la limite théorique, qui est encore très éloignée, il faut développer des ensembles de matériaux

14. Il est donné par $1 - T_{\text{froid}}/T_{\text{chaud}}$ et il limite l'efficacité de toute conversion d'énergie envisageable.

complémentaires, qui absorbent chacun une région du spectre solaire, et se mettre en mesure d'extraire le maximum d'énergie de chaque photon. On étudie dans cet objectif des matériaux colloïdaux, dont on peut contrôler par la taille les propriétés d'absorption et d'émission de lumière, de façon à avoir un matériau pour chaque gamme de photons, ou des empilements d'alliages de matériaux complémentaires quant à leur absorption (par exemple des composés III-V).

5.3. Manipulation des photons

Il existe encore d'autres possibilités liées à la photonique, qui s'avéreront peut-être au final plus simples que de faire une cellule solaire pour chaque gamme spectrale. L'efficacité de l'absorption des photons est également un sujet important pour déterminer le rendement de la cellule : il faut tout d'abord s'assurer que le maximum de photons incidents atteigne la région où ils doivent être absorbés. Même si la longueur d'onde est bien adaptée, des phénomènes parasites comme la diffusion sont à maîtriser. Des systèmes originaux comme des cristaux photoniques¹⁵ ou des opales¹⁶, par exemple, ouvrent la possibilité d'un contrôle fin de la lumière. Pour s'assurer que

15. Cristaux photoniques : nanostructures périodiques de matériaux qui ont sur la propagation des photons les mêmes effets que les cristaux usuels ont sur celle des électrons : certaines longueurs d'onde peuvent se propager, et pas d'autres.

16. Opale : cristal photonique naturel le plus connu.

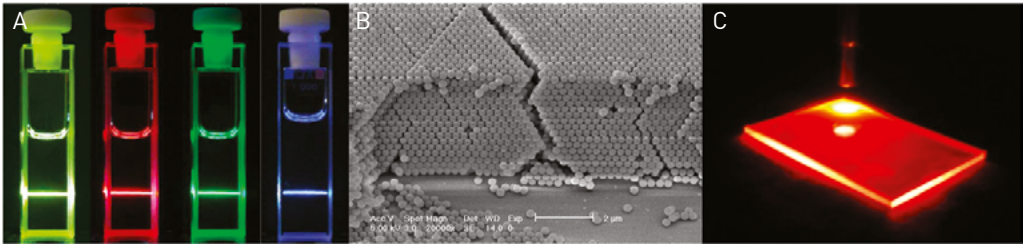


Figure 14

Différents systèmes chimiques permettant la manipulation de photons : A) solution de cristaux colloïdaux d'un même composé dont la taille a été variée de façon à ajuster sa longueur d'émission (qui correspond au seuil d'absorption) ; B) image en microscopie électronique d'un cristal photonique produit par la sédimentation contrôlée de billes de silice sub-micrométriques ; C) concentrateur plan luminescent utilisant des fluorophores.

la lumière parvient effectivement à l'endroit où elle doit être absorbée en évitant des absorptions parasites, il peut être nécessaire de changer sa longueur d'onde. Grâce aux fluorophores moléculaires ou colloïdaux, dont l'efficacité dépasse les 95 %, il est possible d'absorber un photon et de le réémettre à une énergie un peu plus basse. Ce faisant, on peut également mettre en œuvre ces fluorophores dans des concentrateurs luminescents, capables de concentrer la lumière incidente sur le plan de la plaque (Figure 14C) vers le bord de la plaque où l'on peut alors positionner les cellules solaires, ce qui permet de réduire la quantité de cellules solaires utilisée. Il est même possible de faire mieux, car certains fluorophores développés dans les laboratoires de chimie permettent de produire deux photons visibles pour un photon de haute énergie (qui, du fait de son important excédent d'énergie, donnerait lieu à beaucoup de dissipation thermique), ce qui accroîtrait fortement le rendement potentiel d'utilisation de l'énergie solaire par la cellule. La

Figure 14 montre des résultats issus des laboratoires de chimie. Tous ces systèmes de manipulation des photons, qui sont encore du domaine de la recherche, permettraient d'optimiser leur collecte et leur utilisation dans les cellules solaires.

6 Le futur du photovoltaïque : applications

6.1. Mobilité et flexibilité

Au-delà des fermes solaires, d'autres utilisations de l'effet photovoltaïque se développent autour de nous chaque année sans peut-être que nous ne nous en rendions compte. On a maintenant du « solaire flottant » pour utiliser l'énergie photovoltaïque ; cela permet par exemple d'avoir des panneaux solaires refroidis par l'eau (Figure 15), donc pouvant fonctionner plus efficacement tout en limitant l'évaporation d'eau.

La technologie photovoltaïque permet une utilisation optimale de l'espace car elle est compatible avec d'autres

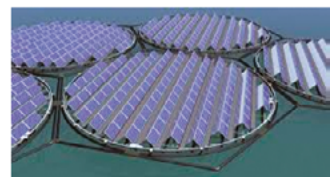


Figure 15

Ferme solaire flottante.

Figure 16

Exemple d'avion fonctionnant grâce à l'énergie solaire (projet Helios de la NASA, 2001).



usages. On peut ainsi combiner l'énergie solaire avec l'agriculture, avec l'exploitation des routes, avec la mobilité (par exemple les avions, avec Solar Impulse, **Figure 16**). Les panneaux solaires peuvent aussi être flexibles, légers, et facilement installables, ouvrant la voie à de nombreux développements : autour de la mobilité, dans le bâtiment, et autour de l'Internet des objets avec l'arrivée de capteurs autoalimentés¹⁷ (**Figure 17**).

6.2. Les carburants solaires

Il existe des applications plus prospectives mais faisant l'objet de recherches intenses. Il faut citer enfin ici

les développements actuels autour de la production de « carburants solaires ». L'électricité représente en effet moins de 20 % de l'énergie totale utilisée ; si l'on veut décarboner davantage l'énergie consommée, il ne faut donc pas s'arrêter à l'électricité. Avec des systèmes simples, en combinant des cellules solaires et des électrolyseurs, on arrive à des rendements d'énergie solaire en énergie chimique, démontrés en laboratoires, de plus de 30 % (**Figure 18**). D'autres systèmes, basés sur la photoélectrochimie, dont certains s'inspirent de la photosynthèse, pourraient permettre un accès plus généralisé à cette nouvelle génération de carburants renouvelables. L'objectif passera par beaucoup d'obstacles, mais les perspectives sont prometteuses.

Figure 17

Autres applications du photovoltaïques : routes, fermes solaires...

17. Dans ce cas, ce qui est important est le coût évité consistant à ne plus devoir changer des piles régulièrement.



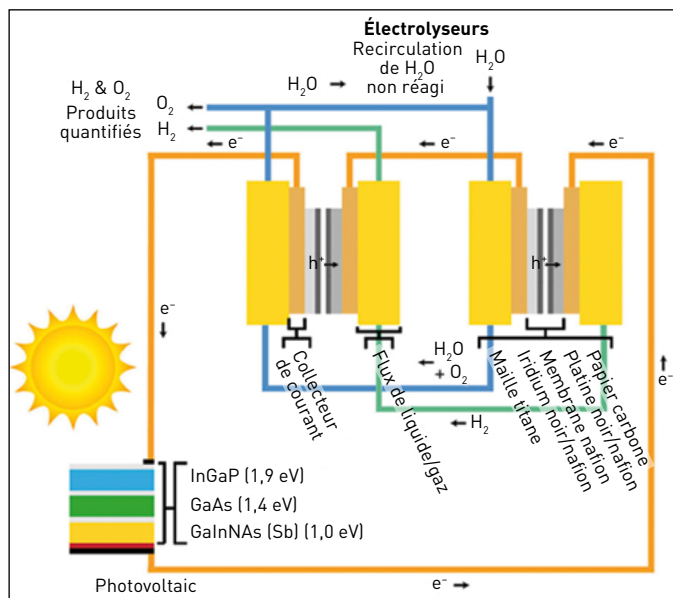


Figure 18

Système photovoltaïque avec électrolyseur pour convertir de l'énergie solaire en carburant.

La chimie pour une énergie propre

C'est un objectif jugé prioritaire que de rendre propre, sûre et accessible à tout le monde l'énergie nécessaire à nos sociétés ! L'utilisation de l'énergie solaire est une des possibilités pour y arriver. C'est une énergie qui est à la fois sûre – sa source primaire est là, tous les jours au-dessus de nos têtes –, équitable (elle est présente dans toutes les régions du monde, et accessible à tous) et soutenable. Elle est à la fois propre dans son utilisation et inépuisable à notre échelle. Dans le développement et l'utilisation de l'énergie solaire, la chimie a toute sa place. En France, un institut de recherche public-privé¹⁸ a récemment été créé sur la transition énergétique pour y contribuer : l'Institut PhotoVoltaïque d'Ile-de-France (IPV), sur le plateau de Saclay.

18. Avec le CNRS, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech), l'École Polytechnique, et du côté industriel : Airliquide, EDF, Horiba, Riber et TOTAL.

Pour que les installations productrices d'énergie soient « propres », c'est-à-dire ménagent l'environnement terrestre, marin et atmosphérique, il ne suffit pas qu'elles exploitent une source d'énergie sans rejets. Il faut aussi que tous les équipements qui les constituent soient issus de matières premières et de procédés « propres ». Il s'agit de tâches considérables pour lesquelles, là encore, la chimie est tout particulièrement nécessaire. Il faut enfin des systèmes qui soient recyclables, voire qui soient éco-conçus en amont, c'est-à-dire conçus pour être recyclables, et que les émissions de polluants associés à leur fabrication et à leur exploitation soient minimisées, en somme, pour que tout leur cycle de vie soit « vertueux ».

Remerciements

Merci à Daniel Suchet et Daniel Lincot pour leur relecture attentive, et à Daniel Lincot et au Mus'X pour les informations et illustrations concernant l'œuvre d'E. Becquerel.